NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. ARMAND GAUTIER,

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

NOVEMBRE 1888.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1888

INDEX.

Pages

OBSERVATION GÉNÉRALE.

Dans cette Notice, chaque travail d'ensemble ou groupe de recherches ayant donné lieu à une série de publications successives est compris sous une même rubrique et précédé d'un *sommaire* contenant la nomenclature et la bibliographie de la suite des Mémoires publiés à ce sujet par M. A. Gautier.

NOTICE SUR LES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE M. ARMAND GAUTIER.

Les travaux scientifiques de M. A. Gautier ont été classés dans cette *Notice* sous les cinq divisions suivantes :

I. Recherches de Chimie organique pure.
II. Recherches de Chimie biologique.
III. Recherches de Chimie appliquée à l'hygiène et à la toxicologie.
IV. Recherches de Chimie minérale et analytique.
V. Ouvrages et publications scientifiques diverses.

PREMIÈRE PARTIE.

CHIMIE ORGANIQUE PURE.

A. — RECHERCHES SUR L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET SES ÉTHERS.

1. Sur les combinaisons de l'acide cyanhydrique avec les hydracides (A. GAUTIER, *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXI, p. 380, et *Bull. de la Soc. chim.*, t. IV, p. 88). — **2. Sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXV, p. 410). — **3. Préparation des chlorures de cyanogène** (*Bull. Soc. chim.*, t. V, p. 403). — **4. Sur les combinaisons avec les acides des composés dits : « éthers cyanhydriques »** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXIII, p. 920). — **5. Sur les nitriles à radicaux d'acides gras** (*Bull. Soc. chim.*, t. VIII, p. 284). — **6. Sur une nouvelle base dérivée de l'acide cyanhydrique** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXV, p. 472). — **7. Action des acides organiques sur les nitriles de la série des acides gras** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXVII, p. 1255). — **8. Sur l'aldéhydate d'acide cyanhydrique** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXV, p. 414). — **9. Sur l'acétonitrile et le propionitrile** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. IX, p. 12). — **10. Sur deux hydrates d'acide cyanhydrique** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, p. 354, et *Mémoire complet* dans la **thèse de Doctorat ès Sciences** de l'auteur. Paris, 1869, p. 24). — **11. Sur la protazulmine** (*Bull. Soc. chim.*, t. XLV, p. 1 et 50).

Au moment où furent commencées mes recherches sur les cyanures (1865), les mémorables travaux de Gay-Lussac, de Pelouze et de Dumas

paraissaient avoir définitivement établi que l'acide cyanhydrique ou prussique était, à tous égards, l'analogue des acides chlorhydrique et iodhydrique. Conformément à cette hypothèse, les éthers cyanhydriques de Pelouze et de Dumas étaient regardés comme de véritables éthers comparables au chlorure d'éthyle ou de méthyle.

Contrairement à ces théories, qui paraissaient devoir rester désormais classiques, les combinaisons de l'acide cyanhydrique et des éthers dits *cyanhydriques* avec les hydracides et divers autres composés acides des métalloïdes, combinaisons que je découvrais en 1865, vinrent démontrer que l'acide cyanhydrique et ses prétendus éthers homologues : cyanures d'éthyle, de méthyle, de benzyle, etc., ont la constitution et les aptitudes générales de l'ammoniaque et des alcaloïdes organiques faibles dont ils possèdent les propriétés toxiques. Je montrai que ces corps sont construits sur le type AzH^3, dans lequel les 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par un radical triatomique unique :

$$Az(CH)'''; \quad Az(C^2H^3)'''; \quad Az(C^3H^7)'''; \quad \ldots\ldots$$

Les diverses transformations et les dédoublements méthodiques que subissent ces nitriles ne sauraient, en effet, disjoindre les atomes qui composent leur radical carboné trivalent; l'on sait, par exemple, que l'hydratation transforme ces prétendus éthers, d'une part en ammoniaque, de l'autre en acides gras (*formique, acétique, propionique*, etc.), acides *qui contiennent la totalité du carbone et de l'hydrogène de ces radicaux*.

L'analogie de ces composés avec l'ammoniaque se poursuit non seulement dans les produits d'union que ces pseudocyanures alcooliques et l'acide cyanhydrique lui-même contractent avec les hydracides, mais aussi dans les combinaisons les plus délicates de ces corps. C'est ainsi que, de même qu'il existe un aldéhydate d'ammoniaque, il doit exister (si l'acide cyanhydrique est l'analogue de l'ammoniaque), et il existe en effet, comme je l'ai montré, un aldéhydate d'acide cyanhydrique, instable comme son correspondant, dissociable comme lui, apte à subir de nouvelles transformations par condensations moléculaires et déshydratation.

Le *cyanhydrate d'aldéhyde* que nous avons découvert, M. Maxwell Simpson et moi, en 1867,

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown H \end{smallmatrix} \\ | \\ C \equiv Az \end{array}$$

est devenu le type de tous les cyanhydrates aldéhydiques et acétoniques semblables.

D'autre part, grâce à l'étude physique et chimique attentive des nitriles gras préparés à l'état de pureté complète, j'ai pu définitivement établir l'identité des éthers dits *cyanhydriques*, dérivés des sulfovinates, avec les nitriles résultant de la déshydratation des sels ammoniacaux à acides gras, identité qui avait été mise en doute, en particulier en Allemagne.

Chemin faisant, j'ai découvert un grand nombre de composés nouveaux : les amides mixtes, dont nous parlerons plus loin; l'*acide polycyanhydrique* $(CAzH)^n$, que l'on a redécouvert depuis; les alcoolates des nitriles, etc., etc.; la *protazulmine*, belle substance cristallisée qui dérive de la polymérisation et de l'hydratation simultanée de l'acide cyanhydrique et accompagne la xanthine qui se forme en même temps et sur laquelle je reviendrai.

Enfin, j'ai rattaché aux nouveaux composés ainsi obtenus certains corps déjà connus, mais qu'on n'avait pas encore pu classer. L'*acédiamine* $C^2H^6Az^2$, autrefois signalée par Strecker dans les produits de la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acétamide, fut reconnue comme le second terme d'une série de corps dont j'avais obtenu le plus simple, la *formodiamine* CH^4Az^2, en décomposant par l'alcool le chlorhydrate d'acide cyanhydrique.

La constitution de ces deux bases,

```
          //AzH                       //AzH
       ⁄C ╲ H                      ⁄C ╲ CH³ ,
Az—H                 et      Az—H
   ╲ H                          ╲ H
   Formodiamine.                Acédiamine.
```

aussi bien que leurs propriétés et leur origine, en font les premiers représentants, dans la série grasse, de la classe des *amidines*, nom appliqué depuis par Wallach aux composés basiques instables qui résultent de la substitution du radical $(AzH)''$ à l'oxygène des amides.

En résumé, les recherches ci-dessus rappelées sur l'acide cyanhydrique et les éthers dits *cyanhydriques* de Pelouze et de Dumas peuvent se résumer en quelques mots : *l'acide cyanhydrique n'est pas un acide* (ses solutions ne saturent pas la potasse, il s'unit aux hydracides); *les éthers dits* cyanhydriques *ne sont pas des éthers : ces combinaisons appartiennent toutes au type ammoniaque*, mais ne sont point des bases proprement dites; elles s'unissent en effet à l'ammoniaque pour donner des *amidines*, et aux acides pour former des composés qui ne sont pas de véri-

tables sels, *car ils ne sont pas aptes à se prêter aux doubles décompositions salines.*

B. — LES CARBYLAMINES.

12. Sur une nouvelle série de corps isomères des éthers cyanhydriques de Pelouze et Dumas (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXV, p. 468). — **13. Sur les nouveaux nitriles de la série grasse** (*Ibid.*, t. LXV, p. 862, et *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. VIII, p. 395). — **14. Sur l'hydratation des carbylamines** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXVI, p. 1214). — **15. Isopropylcarbylamine et isopropylamine** (*Ibid.*, t. LXVII, p. 723). — **16. Produits d'oxydation des carbylamines** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXVII, p. 1255). — **17. Action des acides organiques sur les nitriles** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXVII, p. 1255). — **18 Sur les carbylamines** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XI, p. 211). — **19. Sur les nitriles des acides gras et les carbylamines** (*Thèse de Doctorat ès Sciences*, soutenue à la Sorbonne, le 17 avril 1869. **Mémoire complet** sur les corps précédents inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 103). — **20. Observation à propos d'une Note de MM. Vincent et Delachanal relative au cyanure de méthyle pur** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 515). — **21. Remarques à propos d'une Note de M. Calmels sur le venin des batraciens** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCVIII, p. 631).

Les *carbylamines*, que j'ai découvertes en 1866, constituent une famille naturelle de corps dont l'existence était d'autant plus inattendue qu'elle allait contre des théories qui paraissaient alors définitives. La possibilité d'obtenir des isomères des *éthers cyanhydriques* semblait même si contraire aux idées qu'on se faisait de la constitution des cyanures alcooliques, en particulier de ceux où n'entraient que des radicaux monovalents, tels que les cyanures de méthyle CAz.CH^3 ou d'éthyle CAz.C^2H^5, que ces nouveaux cyanures avaient échappé à la sagacité de tous les chimistes : Dumas, Cahours et Hofmann, Liecke, E. Meyer, Claus, etc., les avaient pour ainsi dire touchés du doigt sans arriver à les distinguer des anciens cyanures, ni à les concevoir théoriquement.

Les carbylamines constituent cependant non seulement des isomères des anciens cyanures alcooliques, mais elles représentent une fonction nouvelle. Elles forment un groupe de corps doués de propriétés qui leur sont absolument propres, propriétés si singulières que l'une de leurs caractéristiques, leur horrible odeur rappelant à la fois le phosphore, l'ail et la marée, suffit à les faire reconnaître, même à l'état de traces.

J'ai donné à cette famille de composés le nom de *carbylamines*, pour faire, par cette dénomination, saillir à la fois leur aptitude à s'unir aux acides et le rôle singulier de l'un de leurs atomes de carbone qui imprime à la molécule ses aptitudes personnelles ; cet atome *bivalent* se sépare

toujours de tous les autres à l'état d'acide formique, lorsque la molécule s'hydrate.

C'est bien à tort qu'on attribuerait, comme on l'a fait quelquefois, le nom de *disocyanures* à ces composés qu'on ne saurait à aucun point de vue rapprocher des dérivés qui contiennent le radical cyanogène et qui par leurs dédoublements donneraient de l'acide cyanhydrique ou des cyanures. Loin de se comporter comme des éthers, encore moins comme des cyanures, les carbylamines se conduisent à tous égards comme de véritables radicaux comparables au cacodyle, par exemple, rappelant même son odeur, aptes comme lui à s'unir directement, à une température assez basse, à l'oxygène de l'air, au soufre, au brome, etc., à la façon des véritables corps simples ou des radicaux organométalliques.

En s'unissant ainsi directement à l'oxygène, ces carbylamines donnent les éthers pseudocyaniques (*éthers cyaniques de Würtz*) :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}''\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right. + \mathrm{O} = \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{CO}''\\ \mathrm{CH^3}\end{matrix}\right.$$

Méthylcarbylamine. Méthylcarbimide.

Il suffit de chauffer un peu à l'air les vapeurs d'une carbylamine pour qu'elles s'oxydent et se transforment ainsi entièrement en carbimides, avec vive élévation de température, grâce à une oxydation successive qui envahit peu à peu toute la masse dès qu'un point de leur vapeur mêlée d'air a été porté à 200° ou 250°.

Elles ne s'unissent à l'eau qu'à la faveur des acides, mais elles en deviennent alors si avides qu'elles déshydratent les acides organiques et les transforment en *anhydrides :* ainsi avec l'acide acétique cristallisable on obtient l'acide acétique anhydre.

Comme on l'a dit plus haut, en s'hydratant sous l'influence de l'eau et des acides, elles perdent toujours un atome de carbone à l'état d'acide formique, tandis que l'autre partie de carbone de la molécule reste unie à l'azote sous forme d'une ammoniaque composée :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C}''\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right. + \mathrm{H^2O} = \mathrm{Az}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{matrix}\right. + \mathrm{CH^2O^2}.$$

Éthylcarbylamine. Éthylamine. Ac. formique.

Ces deux réactions fondamentales suffiraient pour établir leur constitution.

Les carbylamines s'obtiennent par l'action du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques : il se fait un sel double argentique que l'on décompose par le cyanure de potassium qui met la carbylamine en liberté.

Depuis, W. Hofmann a montré que l'on pouvait obtenir aussi des carbylamines par l'action du chloroforme sur les ammoniaques composées en présence de la potasse caustique :

$$\underset{\text{Chloroforme.}}{CHCl^3} + \underset{\text{Aniline.}}{AzH^2.C^6H^5} + 3\,KHO = \underset{\text{Phénylcarbylamine.}}{Az\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\ C''\end{matrix}\right.} + 3\,KCl + 3\,H^2O.$$

Toutefois cette réaction n'est pas générale comme la précédente et n'est praticable que dans la série aromatique.

Mais ce qui augmente l'intérêt de la découverte des carbylamines, c'est le mécanisme même de la réaction qui donne naissance à ces singulières combinaisons. Leur mode de formation et leurs propriétés m'ont permis de démontrer que, en agissant sur les iodures alcooliques, le cyanure d'argent, qui apporte un atome de chacun des éléments C et Az primitivement unis dans ce cyanure à l'état de cyanogène $-C\equiv Az$, permet de substituer ces deux atomes à l'iode de l'iodure alcoolique d'une façon tout autre que si ce groupe $-C\equiv Az$ était emprunté au cyanure de plomb ou à celui de potassium par exemple. De même les carbylamines ne se produisent pas si le cyanure d'argent réagit sur les chlorures et non plus sur les iodures alcooliques.

La constitution d'un corps ne résulte donc pas d'une façon nécessaire de celle de ses deux composants, alors même que la réaction qui intervient se passe, comme c'est ici le cas, à basse température et dans les conditions en apparence les plus semblables à celles qui ont donné naissance aux composés desquels on semblerait en droit de les rapprocher. La constitution d'un corps nouveau est donc, en chaque cas, une résultante non pas seulement de la constitution de ses composants, mais des conditions de milieu et des aptitudes spéciales à chacun des atomes entrés en réaction, aptitudes qui dépendent de leur spécificité, c'est-à-dire d'une part de l'atomicité des éléments, de l'autre des quantités de chaleur absorbées ou dégagées dans les réactions. Lors même qu'elle semblerait résulter des analogies les plus étroites, cette constitution ne saurait donc être établie *a priori*, ni considérée comme résultant nécessairement de celle des corps réagissants. Elle ne peut être démontrée qu'*a posteriori* par la comparaison et l'analogie des propriétés et réactions du corps dont on cherche la constitution avec celles d'un corps de constitution connue, ou la nature des dérivés dont la structure est bien définie.

Depuis mes recherches sur les carbylamines, V. Meyer a montré que l'aptitude que j'avais observée pour le cyanure d'argent, de former par double décomposition avec les iodures alcooliques des cyanures isomères, se re-

trouve aussi dans le nitrite d'argent qui, au contact de ces mêmes iodures, fournit la classe si intéressante des éthanes, méthanes, propanes, ... nitrés, classe isomère de celle des éthers nitreux correspondants. Dans les corps de V. Meyer, d'origine et de constitution analogues aux carbylamines, les relations du groupe diatomique O^2 avec l'azote de la molécule sont les mêmes que celles du carbone diatomique dans mes pseudocyanures :

$$\text{Az}\left\{\begin{array}{l}\text{C}'',\\ \text{CH}^3.\end{array}\right. \qquad \text{Az}\left\{\begin{array}{l}(\text{O}-\text{O})'',\\ \text{CH}^3.\end{array}\right.$$

Méthylcarbylamine. Nitrométhane.

Ces deux classes de composés, obtenus dans des conditions si analogues et si imprévues, suffiraient à montrer en quelle importance on doit tenir, dans l'étude des doubles décompositions et des isoméries des composés chimiques, en dehors des aptitudes révélées par l'atomicité, la nature intrinsèque des corps réagissants et le rôle des phénomènes thermiques si magistralement étudié par M. Berthelot.

On n'a pas encore, croyons-nous, tiré tout le parti qu'elle comporte de cette constitution singulière que transmettent aux corps organiques les sels d'argent. Déjà, en 1861, Hübner avait produit les cyanures des radicaux acides en chauffant le cyanure d'argent avec les chlorures ou iodures de ces radicaux. Or les cyanures ainsi produits paraissent formés d'un mélange de deux isomères : d'après Hübner, traités par l'eau, ils se dédoublent en acide cyanhydrique et acides gras. Ce sont là de vraies *carbylamides*, dont la réaction caractéristique a lieu, comme dans le cas suivant, où nous donnons aux corps d'Hübner leur vraie constitution :

$$\text{Az}\left\{\begin{array}{l}\text{C}'',\\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O}\end{array}\right\} + \text{H}^2\text{O} = \text{AzCH} + \text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{OH}.$$

Acétocarbylamide. Eau. Formonitrile. Ac. acétique.

L'autre isomère jouit de la constitution $CH^3-CO-C\equiv Az$ et donne par hydratation de l'acide pyruvique, suivant Claissen.

On voit donc que ce ne sont pas seulement les radicaux alcooliques, mais aussi les radicaux acides qui, en présence des sels d'argent (cyanures ou nitrites), s'attachent directement au cyanogène ou au groupe AzO^2 par l'azote, et non par le carbone ou l'oxygène, ainsi que le comporterait la logique de la substitution dans les composés $Az{\equiv}CAg$ ou $Az\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown OAg}$.

La découverte des carbylamines est venue éclairer d'un jour tout nouveau la constitution des autres composes organiques du cyanogène. Leurs

propriétés m'ont conduit à considérer les éthers cyaniques de Würtz, qui en résultent directement par oxydation, non comme de vrais éthers, mais comme des carbimides, ce que confirme leur dédoublement principal, en présence des alcalis hydratés, en acide carbonique et ammoniaques composées. De cette considération, aussi bien que de celle de la constitution des carbylamines comparée à celle des pseudocyanures de Dumas, est aussi résultée la conception des *sénévols* de W. Hofmann. Le Tableau suivant indique les relations de constitution de ces différents composés (¹) :

$Az\equiv CH$;	$Az\equiv C-C^2H^5$;	$Az\equiv C-OC^2H^5$;	$Az\equiv C-SC^2H^5$.
Formonitrile.	Acétonitrile.	Véritable éther cyanique (*Cyanétholine* de Cloëz).	Sulfocyanate d'éthyle.
$Az\genfrac{}{}{0pt}{}{= C''}{- H}$;	$Az\genfrac{}{}{0pt}{}{= C}{- C^2H^5}$;	$Az\genfrac{}{}{0pt}{}{= CO}{- C^2H^5}$;	$Az\genfrac{}{}{0pt}{}{= CS}{- C^2H^5}$.
Carbylamine hydrique (inconnue).	Éthylcarbylamine.	Éthylcarbylamide (*Éther cyanique* de Würtz).	*Éthylsenevol* (de Hofmann).

Depuis, les carbylamines ont été retrouvés par Calmels, à l'état de combinaisons complexes, dans le venin de crapaud, et par moi-même, avec M. Etard, dans les produits de la fermentation bactérienne des viandes.

C. — RECHERCHES SUR LES CATÉCHINES, LES TANNINS ET LES MATIÈRES COLORANTES VÉGÉTALES QUI EN DÉRIVENT.

22. Sur les catéchines : catéchines des cachous de Bengale et du bois d'acajou (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXV, p. 342). — **23. Sur les cathéchines et leur constitution** (*Ibid.*, t. LXXXV, p. 752). — **24. Sur les catéchines des gambirs** (*Ibid.*, t. LXXXVI, p. 668). — **25. Sur l'oxydation de l'acide gallique** (*Communication à la Soc. chimique de Paris, Bull. Soc.*, t. XXVII, p. 529). — **26. Sur les matières colorantes des vins** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXVI, p. 1507). — **27. Sur la matière colorante ferrugineuse des vins rouges** (*Ibid.*, t. LXXXVII, p. 64). — **28. Isomères de la phloroglucine; glucoses aromatiques** (*Ibid.*, t. XC, p. 1003, et même sujet avec considérations théoriques nouvelles au *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXIII, p. 582). — **29. Déshydratation méthodique des hydrates de carbone** (Communication préliminaire faite à la *Soc. chim.*, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXI, p. 530). — **30. Sur l'œnotannin ou tannin des vins** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVII, p. 496). — **31. Les matières colorantes des vins sont des tannins** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIII, p. 2).

La famille chimique naturelle des *catéchines*, qui doit être rapprochée de celle des *tannins*, et qui paraît comprendre un très grand nombre d'es-

(¹) Nous prenons ici les dérivés éthyliques comme exemple; mais les mêmes constitutions s'appliquent aux autres groupes alcooliques ou phénoliques, tels que ceux du méthyle, de l'allyle, du phényle.

pèces diverses, n'existait pas avant les recherches que je vais résumer et que j'ai publiées de 1877 à 1880. A cette époque, une foule de substances analogues, très répandues dans les plantes les plus diverses, substances douées de propriétés semblables, rappelant celles des tannins, étaient, grâce à l'analogie de leurs propriétés, confondues entre elles et décrites comme une seule et même substance sous ce nom univoque de *catéchine*.

Malgré la diversité des familles végétales qui fournissent les *cachous* et les *gambirs*, matières premières d'où se retirait cette catéchine, malgré les variations de composition résultant de la comparaison des analyses de Zwenger, Neubauer, Kraut, Lœve, Schützenberger, Rack, Hlassiwetz, etc., les auteurs n'en persistaient pas moins à regarder la *catéchine* comme une espèce unique. Ils attribuaient les différences d'analyses à des substances étrangères restées dans cette matière, qu'il est, en effet, difficile d'obtenir à l'état de parfaite pureté.

Grâce à leur purification attentive et à l'étude des dérivés de ces corps, j'ai montré que les substances astringentes, confondues sous ce nom de *catéchine*, loin d'être une matière unique, répondaient dans chaque végétal à une composition spéciale; que quelquefois même plusieurs catéchines se rencontraient dans la feuille du même végétal. Mais j'établissais par l'analogie de leurs réactions et de leurs dédoublements que, quoique spécifiquement différentes entre elles, toutes ces substances forment une même *famille naturelle*. Toutes, en effet, soumises à l'action de la potasse fondante, se décomposent : 1° en un terme constant, la *phloroglucine*; 2° en un *acide gras* ou appartenant à la série *acrylique*, acide variable pour chacune d'elles; 3° enfin, en *acide protocatéchique* ou un autre acide aromatique très analogue. Ces deux derniers termes proviennent du dédoublement d'une portion de la molécule répondant à la structure de l'acide caféique ou de l'acide coumarique.

Les six catéchines que j'ai plus particulièrement étudiées remplissent la fonction mixte d'*alcools-phénols* ou d'*aldéhydes-phénols*. Elles sont fort oxydables et leur premier terme d'oxydation est un acide très astringent, précipitant la gélatine et l'émétique, en un mot, un tannin. Ces dernières et importantes substances paraissent donc, dans les plantes, être les acides correspondants aux aldéhydes ou alcools-phénols qui les précèdent dans la feuille, c'est-à-dire aux *catéchines*.

Les catéchines sont extrêmement répandues dans les végétaux; elles accomplissent dans la feuille un rôle très général et très actif, grâce à leurs

fonctions de phénols polyatomiques non saturés. Elles nous paraissent, à travers la suite des produits de synthèse végétale qui se succèdent dans la feuille, être les termes nécessaires de passage entre les sucres proprement dits et les tannins et matières colorantes qui en dérivent par oxydation.

Elles fournissent, en effet, en s'unissant à l'oxygène, tantôt des tannins incolores ou peu colorés, comme il est facile de s'en assurer avec les catéchines du cachou; tantôt des matières colorantes tanniques, comme il arrive avec la catéchine des feuilles de pommier ou de l'écorce de quinquina. Je l'ai clairement montré pour la première fois à propos d'une matière cristalline incolore, véritable catéchine que j'ai retirée des vins et des feuilles vertes de la vigne, et qui, en s'oxydant à l'air, donne une magnifique couleur rouge.

Des catéchines analogues existent dans les pétales des fleurs et la pellicule des fruits, un peu avant leur parfait développement ou leur maturation complète ; en s'oxydant elles donnent les couleurs caractéristiques de ces organes. (*Voir*, à ce sujet, *la Chimie des plantes*, par A. Gautier; *Revue des Cours scientifiques*, 1875.)

Il est facile maintenant d'expliquer comment au précédent travail se rattachent les recherches que j'ai publiées successivement, d'une part sur les *tannins* proprement dits, de l'autre sur les *matières colorantes tanniques*, en particulier sur celles de la vigne. Celles-ci sont de véritables *tannins colorés*, acides polybasiques complexes, très voisins les uns des autres, mais jamais identiques pour deux cépages différents. Comme les catéchines dont elles sont très voisines, les *matières colorantes de la vigne* se dédoublent sous l'influence de la potasse fondante en donnant toutes : 1° un terme constant, la *phloroglucine;* 2° des acides protocatéchique ou hydroprotocatéchique; 3° enfin, des acides divers appartenant généralement à la série grasse, mais variables avec chaque matière colorante.

Si l'action de la potasse fondante n'a pas été poussée à fond, on retrouve dans les produits de ce dédoublement les acides caféique, homocaféique ou hydrocaféique.

Les équations suivantes indiquent les rapports de l'une quelconque de ces matières colorantes, celle qui répond à la formule $C^{21}H^{20}O^{10}$, avec les divers termes de dédoublement que nous venons de signaler :

1re *phase :* $C^{21}H^{20}O^{10} = 2C^6H^6O^3 + C^9H^6O^4$

Matière colorante du cépage de Carignan. — Phloroglucine. — Acide caféique.

et

2e phase : $C^9H^8O^4 + 2KHO = C^2H^3O^2K + C^7H^5O^4K + H^2$.

Acide caféique. — Acétate de potassium. — Protocatéchate de potassium.

En tenant compte de ces dédoublements, j'ai admis en 1877 que l'édifice moléculaire de ces matières colorantes et celui des catéchines étaient construits sur le même plan; que ces corps peuvent tous être représentés par trois restes $C^6H^3(OH)^2$, dérivés de la phloroglucine par perte de OH, réunis par un noyau trivalent et variable, noyau qui contient toujours le résidu du méthane $(CH)'''$ ou son correspondant $\equiv C(OH)$ (voir *Comptes rendus* de l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, p. 392, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXV, p. 755). Ainsi l'on peut représenter, d'une part celle de ces catéchines qui répond à la formule $C^{21}H^{18}O^8$, de l'autre la matière colorante du vin de Carignane $C^{21}H^{20}O^{10}$, par les formules de constitution suivantes :

$$\begin{array}{c} C^6H^3(OH)^2 \diagdown \; \diagup C^6H^3(OH)^2 \\ CH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^3(OH)^2 \end{array}$$

Catéchine : $C^{21}H^{18}O^8$

$$\begin{array}{c} C^6H^3(OH)^2 \diagdown \; \diagup C^6H^3(OH)^2 \\ COH \\ | \\ CH.CO.OH + H^2O \\ | \\ C^6H^3(OH)^2 \end{array}$$

Matière colorante : $C^{21}H^{20}O^{10}$

Il suffira, pour montrer comment se produisent les acides caféique et protocatéchique dans les dédoublements de ces substances, d'écrire ci-dessous les formules rationnelles de ces deux corps :

$$\begin{array}{l} C^6H^3(OH)^2 \\ \quad \diagdown \\ \quad CH \\ \quad \| \\ \quad CH \\ \quad | \\ \quad CO.OH \end{array}$$

Acide caféique.

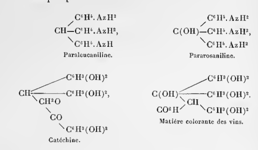
$$\begin{array}{l} C^6H^3(OH)^2 \\ \quad \diagdown \\ \quad CO.OH \end{array}$$

Acide protocatéchique.

L'on voit bien la correspondance de structure de l'acide caféique et de la catéchine en $C^{21}H^{18}O^8$; à son tour l'acide caféique se dédouble ensuite par les alcalis fondants en acides protocatéchique et acétique, que nous avons obtenus, en effet, en faisant agir la potasse sur cette substance.

Ici l'on remarquera que, bien avant les travaux de E. et O. Fischer sur la constitution de la rosaniline et de ses congénères, constitution

sur laquelle on a longtemps discuté et qui est aujourd'hui si bien établie, j'avais considéré les matières colorantes de la vigne et les catéchines comme dérivées d'un triphénylpropane. D'après des considérations différentes, il est vrai, et avec la variante du méthane remplaçant le propane, cette constitution a été appliquée, en 1880 seulement, par MM. E. et O. Fischer aux matières colorantes dérivées de la houille (*Deutsch. chem. Gesellschaft pour* 1880, p. 2204). Cette structure complexe, que j'ai été le premier à faire connaître pour les matières colorantes naturelles que j'étudiais, et sa correspondance avec celle des dérivés colorants de la houille est représentée dans les quelques schémas suivants :



Nous donnons ci-dessous la liste des *catéchines* et celle des *matières colorantes des vins* que nous avons découvertes et décrites :

Origine.	Catéchines.	*Cépage.*	Matieres colorantes des vins.
Cachou d'accacia catéchu	$C^{42}H^{34}O^{16}$	Gamay (*œnoline* de Glenard)	$C^{40}H^{40}O^{20}$
Cachou brun	$C^{42}H^{36}O^{16}$	Carignan	$C^{42}H^{40}O^{20}$
Cachou jaune	$C^{42}H^{36}O^{16}$	*Id.* autre	$C^{44}H^{48}O^{20}$
Isomère de la précédente : bois d'acajou	$C^{42}H^{34}O^{16}$	Grenache	$C^{46}H^{44}O^{20}$
		Teinturier	$C^{44}H^{36}O^{20}$
Gambirs	$C^{40}H^{36}O^{16}$	*Id.* autre	$C^{44}H^{40}O^{20}$
	$C^{42}H^{36}O^{16}$	Aramon	$C^{46}H^{36}O^{20}$
	$C^{40}H^{38}O^{16}$	Petit-Bouschet	$C^{45}H^{36}O^{20}$

Ces longues recherches sur les *catéchines*, les *tannins* et les *matières colorantes* végétales, particulièrement sur celles de la vigne, avaient été faites

dans le but de rechercher autant que possible, en partant du phénomène si important de la réduction de l'acide carbonique dans les feuilles vertes, les lois qui président à la synthèse végétale, ou plutôt la suite des phénomènes et actes chimiques par lesquels se transforment dans la feuille les aldéhydes, les sucres, les catéchines, les tannins et les corps colorés qui s'y succèdent si rapidement. J'ai essayé de montrer quels étaient les rapports étroits qui existent, d'une part, entre les hydrates de carbone dérivés de la polymérisation des aldéhydes, et les phénols polyvalents qui en sont comme les anhydrides; de l'autre, entre ces phénols et les catéchines qu'ils concourent à former en se groupant autour d'un noyau trivalent, catéchines qui, une fois formées, donnent en s'oxydant à leur tour les tannins et les matières colorantes les plus diverses.

Ces études ont donc eu ce double résultat : 1° de faire connaître une famille nouvelle, et non des moins importantes, de composés jusque-là confondus, les *catéchines*, et d'éclairer à la fois leur constitution et leurs relations avec de nombreuses matières colorantes végétales; 2° de faire quelque lumière sur les transformations successives par lesquelles, dans la feuille, l'acide carbonique passe à l'état d'aldéhydes, de sucres, de phénols polyvalents de catéchines, de tannins et de corps colorés. Nous reviendrons ailleurs sur ces points importants [*voir* plus loin, II[e] PARTIE (D)], *Recherches sur le mécanisme de la variation des êtres vivants*).

D. — SYNTHÈSES DANS LA SÉRIE URIQUE.

Xanthine et méthylxanthine, guanidine et protazulmine.

32. Synthèse de la xanthine et de la méthylxanthine (*Bull. Acad. de Médecine*, 2[e] série, t. XIII, juin 1884). — **33. Nouvelle méthode de synthèse des corps organiques azotés. Synthèses de corps de la série urique** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCVIII, juin 1884). IBID. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XLII, p. 141). — **34. Communication sur la protazulmine** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLV, p. 1).

Parmi les substances organiques azotées cristallisables qui dérivent des dédoublements et de l'oxydation ménagée des matières albuminoïdes au sein des cellules animales, il existe un groupe particulièrement remarquable par ses transformations nombreuses et ses relations certaines, d'une part avec les substances les plus simples, de l'autre avec les corps azotés les plus complexes de l'économie. C'est le groupe des dérivés de l'*acide*

urique. En particulier :

L'*acide urique*...........	$C^5H^4Az^4O^3$,
La *xanthine*..............	$C^5H^4Az^4O^2$,
La *sarcine*...............	$C^5H^4Az^4O$,

se retrouvent dans le sang, les urines, le suc musculaire, la rate, le cerveau, etc., et peuvent dériver l'une de l'autre : on passe de la sarcine à la xanthine, et l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide urique fournit, par réduction, la xanthine et la sarcine elle-même.

Jusqu'aux recherches dont je fais ici mention, on avait en vain, et à maintes reprises, essayé de produire artificiellement l'une de ces trois substances si remarquables par leurs relations entre elles et avec les albuminoïdes.

En 1884, au cours des études que je poursuivais alors sur les alcaloïdes qui se forment durant la vie normale chez les animaux supérieurs, je fus amené à étudier de nouveau les produits de polymérisation et d'hydratation de l'acide cyanhydrique et je parvins à réaliser la synthèse de la *xanthine* et de son homologue supérieur, la *méthylxanthine*.

C'était une première confirmation des vues théoriques que j'avais émises depuis longtemps déjà sur la synthèse des corps azotés par les végétaux à partir du groupe cyanhydrique naissant, lui-même dérivé de la réduction des nitrates (*Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 145). Une nouvelle et éclatante preuve du rôle que joue le groupement CAzH dans la structure des matières azotées des êtres vivants fut donnée, quelques mois après, par Kossel qui, des tissus et noyaux des cellules tant végétales qu'animales, parvint en 1885, à retirer un nouveau corps appartenant aussi à la série urique, l'*adénine* $C^5H^5Az^5$, véritable *isomère de l'acide cyanhydrique*.

C'est à la suite de ces considérations et de ces recherches sur les corps azotés cristallisables dérivés des albuminoïdes que j'ai donné de l'acide urique, et de ces divers dérivés, des formules cycliques de constitution, actuellement adoptées partout avec quelques variantes. Voici celles que j'attribue à l'acide urique, à la xanthine, à la guanine et à l'adénine :

```
      AzH - CO                               AzH - C - AzH
     /     |                                /      ‖      \
  CO       CO                            CO        C       CO,
     \     |                                \      ‖      /
      AzH - CH - AzH - C ≡ Az,               AzH - C - AzH
        Acide urique.                          Xanthine.

          AzH - C - AzH                       AzH - C - AzH
         /      ‖      \                     /      ‖      \
  AzH = C       C       CO,              CH         C       C = AzH.
         \      ‖      /                     \      ‖      /
          AzH - C - AzH                       AzH - C - AzH
            Guanine.                            Adénine.
```

La formule attribuée à l'acide urique, par Medicus :

$$CO\left\langle\begin{array}{l} AzH-CO \\ \quad\quad C-AzH \\ AzH-C-AzH \end{array}\right\rangle CO,$$

et reproduite postérieurement par E. Fischer à la suite de ses recherches sur la méthylation de l'acide urique, ne diffère pas essentiellement de celle que je propose. Elle prévoit, comme la mienne, les quatre acides méthyluriques.

La xanthine que j'ai obtenue par synthèse est bien celle que l'on retire des muscles, du cerveau, des urines. Peu de temps après en avoir fait la synthèse, au cours d'un travail sur les bases animales dont je parlerai plus loin, je découvris une substance très analogue à la xanthine, mais non identique à elle, répondant à la composition $C^4H^5Az^5O$, et que j'appelai, à cause de ses propriétés, *pseudoxanthine*. Je faisais remarquer que beaucoup de substances d'origine animale ressemblant, comme la pseudoxanthine, à la xanthine, ont dû être confondues avec elle. On a décrit, en effet, depuis l'hétéroxanthine $C^6H^6Az^4O^2$ et la paraxanthine $C^7H^8Az^4O^2$.

La synthèse de la xanthine, en partant comme je l'ai fait de l'acide cyanhydrique, est une synthèse totale, car on sait que M. Berthelot a produit l'acide cyanhydrique en faisant éclater l'étincelle électrique entre deux pôles de charbon dans un mélange d'hydrogène et d'azote.

On rappellera que la xanthine est liée à une autre famille de composés naturels fort remarquables, qui constituent des alcaloïdes faibles appartenant tous à la série urique. Cette famille comprend :

la xanthine. . . . . $C^5H^4Az^4O^2$,
la méthylxanthine. . . $C^6H^6Az^4O^2$,

substances dont j'ai fait la synthèse;

la diméthylxanthine. $C^7H^8Az^4O^2$,

corps isomère de la théobromine du cacao;

et la caféine . . . . $C^8H^{10}Az^4O^2$,

ou méthylthéobromine du thé et du café.

La synthèse de la xanthine et de la méthylxanthine entraîne celle de tous les corps de cette série; car on sait que E. Fischer, en diméthylant et triméthylant la xanthine, a obtenu la théobromine et la caféine.

En même temps que la réaction de l'eau sur l'acide cyanhydrique en présence d'acide acétique fournit la xanthine et la méthylxanthine, il se fait une petite quantité d'un corps bleu et d'un corps pourpre magnifiques, corps à fonction acide que les circonstances et les travaux courants ne m'ont pas encore permis de bien étudier.

Je crois pouvoir ajouter aussi que l'hydratation de l'acide cyanhydrique donne non seulement la xanthine et la méthylxanthine, mais l'*adénine*.

Enfin, si l'on n'a pas le soin d'agir en milieu acide, il apparaît dans cette réaction complexe le corps brun que l'on connaît sous le nom d'*azulmine*, corps qui, d'après mes analyses répétées, répond à la formule $(C^{10}H^{10}Az^{8}O^{4})^{n}$, où *n* reste inconnu. L'oxydation de ce corps m'a depuis longtemps déjà fourni la *guanidine*, remarque que je me suis borné à insérer, bien des années après l'avoir faite, dans mon *Mémoire sur la synthèse de la xanthine* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 1523).

Le beau composé couleur de miel, en longues aiguilles fragiles, auquel j'ai donné le nom de *protazulmine*, représente aussi l'un de ces produits de l'hydratation de l'acide cyanhydrique polymérisé qui précèdent la formation de l'azulmine noire et amorphe. Ses caractères et sa composition $C^{11}H^{12}Az^{12}O$ le rapprochent incontestablement des corps les plus complexes de la série urique.

E. — MÉMOIRES DIVERS DE CHIMIE ORGANIQUE.

Sous ce titre commun, je réunis ici les Travaux, Notes ou Mémoires de Chimie organique pure qui n'ont pas de lien étroit entre eux ou qui n'entrent pas, comme les travaux qui précèdent, dans un même plan de recherches générales.

35. Note sur la préparation de l'acétone.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, p. 17; 1858.)

Cette petite Note, la première que j'ai publiée, l'a été en collaboration avec C. Saintpierre. Elle a trait à un moyen facile d'obtenir l'acétone pure et en quantité par la distillation ménagée du mélange de certains acétates.

36. Action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme.

(*Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 316.)

Sérullas, qui avait découvert l'iodoforme, avait cru reconnaître que le perchlorure de phosphore le privait d'une partie de son iode pour former un *hydriodure de carbone*.

J'ai montré qu'il se faisait principalement du chloroforme dans cette réaction dont voici l'équation :

$$2CHI^3 + 3PCl^5 = 2CHCl^3 + 2PCl^3 + 6I;$$

en même temps, apparaît un peu d'iodure de méthyle chloré.

C'est un des rares cas où le perchlorure de phosphore cède son chlore sans qu'il y ait échange réciproque.

37. Sur un nouvel isomère de la saccharose.

(*Association française pour l'avancement des Sciences*, Lyon 1873, et *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. XXII, p. 138.)

J'ai montré qu'en présence de l'alcool absolu et de l'acide chlorhydrique sec le glucose ordinaire, ou dextrogyre, se déshydrate et se transforme en un anhydride de même composition que la saccharose $C^{12}H^{22}O^{11}$, mais isomérique avec cet hydrate de carbone. Cette nouvelle substance peut, grâce à l'action de l'eau aidée des acides, s'hydrater de nouveau pour redonner un sucre en $C^6H^{12}O^6$, mais qui, chose inattendue, n'est plus le glucose primitif.

38. Sur l'acide disulfoglycérique.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXVIII, p. 98.)

Parmi les composés que l'acide sulfurique produit en agissant sur la glycérine, j'ai isolé l'acide disulfoglycérique $C^3H^5(OH)(SO^4H)^2$ analogue à l'acide sulfoglycérique de Pelouze depuis longtemps connu. Cet acide ou ses sels se détruisent par la chaleur en donnant de l'acroléine et du phénol d'après l'équation

$$2C^3H^5(OH)(SO^4H)^2 = C^6H^6O + 4SO^4H^2 + H^2O.$$

39. Nouveaux acides aldéhydiques de constitution analogue à celle de l'acide glyoxylique.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLII, p. 546.)

En même temps qu'il se fait de la xanthine et de la méthylxanthine par l'hydratation de l'acide cyanhydrique, apparaissent deux acides très singuliers par leur richesse en oxygène CH^6O^5 et $C^2H^6O^6$, acides qui ont, comme l'acide glyoxylique, les propriétés aldéhydiques, et réduisent le nitrate d'argent ammoniacal. Il nous paraît impossible de ne pas admettre que dans ces corps n'existent plusieurs oxhydryles attachés au même atome de carbone. Leurs sels de zinc sont bien cristallisés et peuvent, sans décomposition, être séchés à 100°. Il est probable que dans ces acides, et dans leurs sels de zinc, une et peut-être deux molécules d'eau sont intimement unies au reste de la molécule comme elles le sont dans les oxalates et les glyoxylates cristallisés. Dans la plupart de ces derniers sels existent, on le sait, une et quelquefois deux molécules d'eau qui ne peuvent être chassées que par une longue exposition à 130° et quelquefois à 150° et même 160°. Les formules de l'aldéhyde ordinaire, de l'acide glyoxylique et de notre acide en $C^2H^6O^6$, telles que nous les exprimons ci-dessous, indiquent la constitution que nous attribuons à ces divers composés ;

$$\begin{array}{ccc} CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases} & CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases} & C(OH)^3 \\ | & | & | \\ CH^3 & CO.OH & C(OH)^3 \end{array}$$

Aldéhyde ordinaire. — Acide glyoxylique. — Acide $C^2H^6O^6$.

40. Amides mixtes : formacétamide, propionacétamide, formopropionamide, propiodiacétodiamide, triacétodiamide.

(*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 144 et 188, et *Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXVII, p. 1255.)

J'ai obtenu les amides mixtes, tels que

$$Az\begin{cases}COH\\C^2H^3O\\H\end{cases};\quad Az\begin{cases}C^3H^5O\\C^2H^3O\\H\end{cases};\quad Az\begin{cases}C^3H^5O\\CHO\\H\end{cases}$$

par une méthode générale qui consiste à chauffer les nitriles gras avec les

acides organiques dont on veut substituer le radical. On a, par exemple :

$$\mathrm{AzCH + C^2H^3O.OH = Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{C^2H^3O.}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Formonitrile. Acide acétique. Formacétamide.

De même l'acide acétique et l'acétonitrile donnent le diacétamide; le propionitrile et l'acide acétique fournissent le propionacétamide, le *propiodiacétodiamide* et le *triacétodiamide*

$$\mathrm{2Az(C^2H^3) + 3C^2H^3O.OH = Az^2}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{3C^2H^3O}\\ \mathrm{H}\end{array}\right. \mathrm{+ C^3H^5O.OH}$$

Acétonitrile. Acide acétique. Triacétodiamide. Acide propionique.

et

$$\mathrm{2AzC^2H^3 + 2C^2H^3O.OH + H^2O = C^7H^{14}Az^2O^3 + C^3H^5O.OH.}$$

Acétonitrile. Acide acétique. Propiodiacétodiamide. Acide propionique.

Nous ne connaissons pas d'autres procédés pour obtenir ces derniers diamides ni pour arriver facilement aux amides bisubstitués. Tous ces corps sont cristallisables. La *propiodiacétodiamide* fond à 68°.

41. Formamines : méthylformiamide, éthylformiamide, isopropylformiamide, etc.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XI, p. 215. — *Comptes rendus Acad. des Sciences*, t. LXVII, p. 804. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 252.)

Plusieurs de ces corps étaient déjà connus avant ces recherches ; mais je les ai obtenus par une méthode générale et nouvelle qui les fournit à l'état de pureté. Elle consiste à chauffer légèrement les carbylamines avec les divers acides organiques. On a, par exemple :

$$\mathrm{Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C''}\\ \mathrm{C^2H^5}\end{array}\right. \mathrm{+ 2C^2H^4O^2 = Az}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{CHO}\\ \mathrm{C^2H^5}\\ \mathrm{H}\end{array}\right. + \begin{array}{l}\mathrm{C^2H^3O}\\ \mathrm{C^2H^3O}\end{array}\!\!\!>\mathrm{O.}$$

Ethyl-carbylamine. Acide acétique. Éthyl-formiamide. Anhydride acétique.

On remarquera la singularité de cette réaction, qui nous montre les carbylamines si avides d'eau, qu'elles donnent naissance aux anhydrides

d'acides lorsqu'on les chauffe modérément avec les acides organiques ordinaires.

42. Isopropylamine.

(*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXVII, p. 725.)

J'ai le premier préparé cette base, en octobre 1868, en traitant l'isopropylcarbylamine par les acides étendus. Elle s'obtient ainsi dans un état de pureté complète et bout à 32°, alors que la propylamine, son isomère, bout à 50°. La formation de l'isopropylamine est précédée de celle de l'isopropylformiamide.

43. Acroléocyanhydrine.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXV, p. 1.)

Ce travail, qui avait été commencé en collaboration avec M. Cromydis, a dû être malheureusement discontinué par suite du départ de ce dernier. Les auteurs avaient obtenu un beau corps cristallisé répondant à la composition et à la constitution d'une cyanhydrine

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ C \equiv Az \end{array},$$

laquelle se transforme rapidement, en présence des acides, en une base donnant un beau chloroplatinate instable ; cette base fournit, lorsqu'on la chauffe, des alcaloïdes appartenant à la série pyridique.

DEUXIÈME PARTIE.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

A. — RECHERCHES SUR LES MATIÈRES ALBUMINOIDES.

44. Sur les trois albumines de l'œuf de poule (Travail mentionné seulement dans le *Bull. de la Soc. chim.*, 1869, et Mémoire complet dans le *Zeitschrift für praktische Chemie*, 1869). — **45. Sur la matière dite colloïde des tissus en voie de dégénérescence** (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXII, p. 50 et 100, et dans A. Gautier, *Traité de Chimie appliquée*, t. II, p. 521. Travail fait en collaboration avec MM. Cazeneuve et Daremberg). — **46. Transformation de la fibrine en albumine d'œuf d'oiseau** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXIX, p. 227). — **47. Recherches diverses sur les matières albuminoïdes et leur teneur en soufre** (Mentionnées dans le *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXII, p. 483). — **48. Sur le rôle que joue l'acide carbonique dans la coagulation de l'albumine** (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXII, p. 529). — **49. Sur la coagulation de l'albumine** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXIII, p. 2). — **50. Sur le mode d'association des substances minérales aux matières albuminoïdes : Nouvelle préparation de l'albumine pure** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXV, p. 1, en collaboration avec M. Alexandrowitch). — **51. Quelques observations relatives à la constitution externe des albuminoïdes et à leurs transformations** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIII, p. 596). — **52. Constitution des albuminoïdes** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XLIV, p. 578). — **53. Sur la formation de la fibrine du sang** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXX, p. 1360. *Voir* aussi *Traité de Chimie appliquée à la Physiologie*, de A. Gautier, t. I, p. 502 et 508). — **54. Transformation de la fibrine du sang en une substance identique ou très analogue à l'albumine d'œuf** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXIX, p. 227).

Les recherches sur les albuminoïdes, dont je viens de faire l'énumération, ont eu pour résultat de démontrer :

1° Que les matières albuminoïdes, telles qu'on les obtient à l'état de liberté ou de pureté chimique, ne sont pas celles qui *fonctionnent* dans l'économie animale. Celles qui existent dans les tissus ou les liquides de l'économie sont en réalité des combinaisons, plus ou moins instables et dissociables, des substances protéiques proprement dites avec de l'eau, des gaz et différents sels. Cette eau, ces sels et certains gaz leur sont nécessaires pour entrer dans la constitution de l'économie vivante.

Ces variations des parties *accessoires* de la molécule impriment aux matières albuminoïdes des propriétés physiques souvent fort diverses, et

leur confèrent les caractères chimiques qui leur sont indispensables pour être assimilées et servir au fonctionnement régulier des organes.

2° Qu'il peut exister des variétés très délicates d'une même matière albuminoïde, variétés différant par leurs propriétés physiques, leurs pouvoirs rotatoires, leur coagulabilité par la chaleur ou les réactifs, et que l'on rencontre quelquefois côte à côte dans un même suc organique. C'est ainsi que j'ai fait voir, en 1869, que l'on trouve dans le blanc d'œuf au moins trois espèces d'albumines successivement coagulables à chaud.

3° Que, d'autre part, des substances albuminoïdes réputées fort dissemblables, telles que la caséine et l'albumine, la fibrine et la sérine du sang, etc., peuvent être transformées l'une dans l'autre avec la plus grande facilité lorsqu'on fait varier la nature des sels auxquels le noyau protéique de ces substances est faiblement uni. Je rappellerai qu'en enlevant l'excès de sel marin à une solution de fibrine de sang dans l'eau salée, je l'ai transformée en une substance coagulable à chaud vers 71°, substance douée de tous les caractères de l'albumine ordinaire. Le sel marin s'était substitué à une proportion très sensible de phosphate de chaux.

4° Qu'au point de vue de leur rôle dans l'organisme, les matières protéiques, généralement rangées en trois principales familles, les *substances albuminoïdes proprement dites*, les *substances collagènes*, les *matières kératiniques*, doivent être considérées comme constituées par un édifice albuminoïde proprement dit, peu différent dans chacune de ces familles, édifice dont M. Schützenberger nous a fait si bien connaître la constitution, mais autour duquel viennent se grouper, pour former chacune de ces espèces, *telles qu'elles fonctionnent dans l'économie*, des copules variables, le plus souvent minérales, à savoir : l'eau, les divers sels, les gaz carbonique, oxygène, azote. C'est ce que j'ai appelé la *constitution externe* des albuminoïdes. Le noyau spécifique imprime à l'espèce le type albuminoïde, les copules font naître les variétés.

5° J'ai fait voir que certaines substances, que la plupart de leurs caractères physiques et même chimiques (tels que la coloration rose qu'elles prennent par le réactif de Millon) sembleraient rapprocher quelquefois beaucoup des composés albuminoïdes, ne doivent cependant pas être confondues avec ces derniers. C'est ainsi que la *colloïdine*, matière très analogue à de la gélatine et qui se forme dans tous les tissus en voie de dégénérescence *colloïde*, répond à la formule très simple $C^9H^{15}AzO^6$. Comme il arrive pour la gélatine, ses solutions ne précipitent par aucun sel, ni aucun acide minéral, mais seulement par le tannin et l'alcool. Cette substance très simple, ne

contenant que 6 pour 100 d'azote, n'est toutefois point albuminoïde, quelle que soit d'ailleurs son analogie physique et chimique avec la gélatine.

6° J'ai établi que le phénomène de la coagulation de l'albumine ne dépend ni de ses sels (on peut les enlever *complètement* sans que l'albumine perde sa coagulabilité, mais elle forme dans ce cas un caillot transparent) ni de ses gaz. Il suffit, en effet, d'étendre le blanc d'œuf de 10^{vol} d'eau et de le concentrer ensuite dans le vide au volume primitif, pour qu'il soit incoagulable par la chaleur, même en présence d'un excès d'acide carbonique, d'oxygène ou d'azote. Il est, au contraire, devenu coagulable par l'acide acétique faible dans un excès duquel il se redissout à la façon de la caséine du lait.

J'admettais déjà en 1873 que la coagulation était due à une simple déshydratation, à laquelle concourent à la fois la chaleur et les sels en présence. Dans mon *Traité de Chimie appliquée à la Physiologie*, tome I, page 240, je m'exprime ainsi à ce sujet :

Les matières albuminoïdes solubles perdent, en se coagulant, une partie de la base qui les maintenait en dissolution, et certainement aussi une portion de cette eau de constitution à laquelle elles sont unies.... Les sels alcalins et alcalino-terreux agissent dans les solutions des matières albuminoïdes qu'ils précipitent en modifiant sans doute les états d'hydratation que ces substances sont aptes à subir.

Ces idées ont été depuis confirmées et étendues par les recherches de M. E. Grimaux sur ce sujet. (Voir aussi *loc. cit.*, p. 240.)

Mais l'on ne saurait douter qu'en même temps que l'albumine d'œuf se déshydrate, elle ne perde une partie des sels et des bases auxquels elle était unie sous forme de combinaisons faibles que la chaleur dissocie et que les acides minéraux détruisent en mettant en liberté l'albumine, ou plutôt les deux résidus albuminiques qui se soudent au même instant pour donner l'albumine insoluble. C'est aussi dans ce sens que j'ai pensé qu'agissent les acides les plus faibles pour coaguler certains albuminoïdes, la caséine, par exemple; ces acides contribuent à enlever à ces substances une partie des bases et des sels alcalins ou alcalinoterreux qui les tiennent en dissolution.

Au cours de ces recherches, j'ai fait connaître, en collaboration avec l'un de mes élèves, M. Alexandrowitch, une nouvelle méthode pour préparer l'*albumine pure*. Elle consiste à étendre le blanc d'œuf de deux fois son volume d'eau, à le laisser digérer avec de l'hydrate de plomb pur tant que celui-ci se dissout, à précipiter l'albuminate de plomb qui se forme avec une solution de la même albumine, à laver ce précipité à l'eau et à le décomposer par l'acide carbonique. On obtient ainsi, comme par

la méthode de Wurtz, une albumine exempte de sels et d'acides libres, l'acide carbonique ne décomposant que l'albuminate plombique. Mais, dans les deux cas, la liqueur retient une quantité sensible de plomb, que Wurtz enlevait en traitant la liqueur par H^2S, puis en essayant de coaguler à chaud une faible proportion de l'albumine pour entraîner le sulfure de plomb qui restait dissous. Malheureusement, dans cette dernière phase de l'opération, quoi qu'on fasse, une grande partie de l'albumine dissoute est coagulée à chaud et perdue. Dans notre méthode, au contraire, après avoir fait passer l'hydrogène sulfuré, nous enlevons le sulfure de plomb soluble grâce à la digestion de la liqueur à froid en présence du noir animal qui absorbe tout le plomb. On obtient ainsi facilement l'albumine pure et coagulable, exempte de sels et non modifiée par la chaleur.

B. — PTOMAINES ET LEUCOMAINES.

55. Premiéres indications sur l'existence des alcaloïdes cadavériques et sur leur extraction (A. Gautier, *Chimie appliquée à la Physiologie*, etc., t. I, p. 253, Paris, 1873, et *Dictionnaire de Chimie de Wurtz*, article **Putréfaction**). — **56. Communication au Congrés international d'hygiéne de Paris,** 1878 (*Compt. rend. du Congres d'hygiène*, t. II, p. 266. Discussion relative aux recherches de Selmi sur les ptomaïnes.) — **57. Peut-on distinguer aujourd'hui les alcaloïdes cadavériques des autres alcaloïdes naturels ou artificiels?** (*Bull. de l'Acad. de Médecine*, 2ᵉ série, t. X, p. 620). — **58. Discussion sur l'origine, le rôle, la découverte et la caractérisation des alcaloïdes cadavériques** (*Ibid.*, t. X, p. 599 et suivantes). — **59. Des alcaloïdes dérivés de la désassimilation des matières albuminoïdes** (*Gazette hebdomadaire*, 1ᵉʳ juillet 1881). — **50. Des alcaloïdes dérivés des matiéres protéiques sous l'influence de la vie des ferments et des tissus** (*Journal d'Anatomie et de Physiologie* de Ch. Robin, septembre 1881). — **61. Communication sur les bases d'origine putréfactive** (en collaboration avec M. Etard. *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 305). — **62. Sur la découverte des alcaloïdes dérivés de la putréfaction des albuminoïdes** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCIV, p. 1119). — **63. Sur le mécanisme de la fermentation putride des matiéres protéiques** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCIV, p. 1357. En collaboration avec M. Etard, ainsi que pour les trois Mémoires suivants). — **64. Sur le mécanisme de la fermentation putride et sur les alcaloïdes qui en résultent** (*Ibid.*, t. XCIV, p. 1598). — **65. Sur les produits dérivés de la fermentation bactérienne des albuminoïdes** (*Ibid.*, t XCVII, p. 263). — **66. Sur les acides qui se forment durant la fermentation bactérienne des albuminoïdes** (*Ibid.*, t. XCVII, p. 325). — **67. Sur les leucomaïnes; nouveaux alcaloïdes animaux dérivés, durant la vie normale, de la transformation des albuminoïdes** (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLIII, p. 158). — **68. Sur les alcaloïdes qui dérivent de la destruction bactérienne ou physiologique des tissus animaux : ptomaïnes et leucomaïnes** (*Bull. de l'Acad. de Medecine*, 2ᵉ série, t. XV, p, 65 et 115). — **69. Sur les ptomaïnes et leucomaïnes et la théorie microbienne.** (*Discussion.* — *Ibid.*, p. 219, 425, 691, 696). — **70. Sur les alcaloïdes bactériens et physiologiques** (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLVIII, p. 6). — **71, 72, 73 et 74. Sur les alcaloïdes de l'huile de foie de morue** (Travail fait en collaboration avec M. L. Mourgues. *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CVII, p. 110, 254, 626 et 740).

Ptomaïnes. — Tout le monde connaît aujourd'hui, au moins de nom, les *ptomaïnes* ou *bases cadavériques* qui se forment dans les tissus animaux

en train de se putréfier. Ces bases, que j'ai découvertes en 1872 et 1873, avaient sans doute été entrevues par un certain nombre d'auteurs; mais les observations qui précédèrent mes travaux et ceux presque contemporains de F. Selmi étaient si incomplètes, si obscures, si contraires aux idées régnantes, que jusqu'en 1873 ou 1874 toute substance alcaloïdique toxique extraite par les méthodes classiques des tissus putréfiés, au cours d'une expertise légale, était réputée avoir été introduite criminellement pendant la vie.

Cependant, en 1856 déjà, le physiologiste danois Panum avait extrait des chairs putréfiées un poison chimique résistant à l'eau bouillante, mais dont il nia la nature alcaloïdique. Après lui, O. Weber, Hemmer, Sweninger, Stick, etc., conclurent également que le poison putride est une substance chimique, ou plutôt qu'il est, sans doute, une de ces albuminoïdes en voie de se décomposer, un de ces *ferments* tels que les concevait alors Liebig. Dix ans après, Dupré et B. Jones prononcèrent les premiers le nom d'*alcaloïde :* ils se fondaient surtout sur la fluorescence des extraits alcooliques des tissus animaux; ils affirmèrent sans preuves que ceux-ci contenaient une substance qu'ils nommèrent *chinoïdine animale.* En 1869, Zuelzer et Sonnenschein annoncèrent avoir retiré de chairs putréfiées un alcaloïde qu'ils comparèrent à l'atropine, mais dont ils ne fixèrent la nature que par quelques réactions qualitatives. Leur travail n'eut pas de suite. Enfin, Marquardt, Hager, Liebermann, Rörsch et Fassbender, Schwanert, signalèrent successivement au cours d'expertises légales, dans les organes d'individus non suspects d'empoisonnement, la présence de substances alcaloïdiques qu'ils crurent ou supposèrent être la caprylamine, l'amylamine, la conine, etc. Mais ces observations isolées, faites comme par hasard, sans plan ni suite, toutes qualitatives, souvent contradictoires, observations qu'on ne pouvait ensuite contrôler ni reproduire, furent discutées d'abord, niées, mises en doute et oubliées.

Tel était l'état de nos connaissances en 1872. On savait que les matières putrides contenaient des poisons, on discutait sur leur origine, leur nature chimique ou organisée, leur constance, leur existence même; nul n'avait extrait ce poison à l'état de pureté, nul ne l'avait analysé. On pensait très généralement qu'il n'était pas de nature alcaloïdique.

A cette époque (1872), au cours de mes premières recherches sur les matières albuminoïdes, et en particulier sur la transformation de la fibrine en albumine (*voir* plus haut, p. 24), je remarquai que ces substances deviennent fortement alcalines en se putréfiant au sein de l'eau, et, quoique la majeure partie de l'alcalinité fût évidemment due à l'ammoniaque

qui se dégage abondamment, j'essayai de déterminer la nature de toutes les substances alcalines qui peuvent se produire en même temps. Je découvris alors que l'on peut séparer des dernières eaux mères des liqueurs ammoniacales saturées un certain nombre d'alcaloïdes présentant quelques-unes des réactions générales des alcalis végétaux, et j'annonçai pour la première fois cette découverte dans mon *Traité de Chimie appliquée à la Physiologie*, paru en 1873 (t. I, p. 253). J'annonçais en même temps (et rien ne pouvait ressortir plus clairement de ces expériences, entreprises sur des substances albuminoïdes pures) que ces alcaloïdes étaient dus à la destruction par les bactéries des matières protéiques.

F. Selmi, professeur de médecine légale à Bologne, qui avait fait, à la même époque, l'observation déjà si souvent annoncée et contredite avant nous, comme on l'a vu, que l'on peut retrouver, dans les cadavres d'individus soupçonnés d'empoisonnement, des traces d'alcaloïdes, reconnut en 1873 que ces substances se produisent dans tous les viscères qui se putréfient, quelle que soit leur origine. Mais il crut d'abord que ces bases provenaient de matières végétales absorbées durant la vie. Ce n'est qu'en 1876 (*Communication à l'Académie de Bologne* du 6 décembre 1876) qu'il finit par conclure que ces alcaloïdes proviennent bien réellement de la destruction bactérienne des albuminoïdes. Dans son Mémoire *Sur la genèse des alcaloïdes qui se forment dans les cadavres*, Mémoire lu par lui le 12 décembre 1878 à l'Académie de Bologne, après avoir montré que ces corps dérivent bien des albuminoïdes, Selmi ajoute :

Sur ce point, je dois rappeler que Armand Gautier, dans sa *Chimie appliquée à la Physiologie*, avait noté que les matières albuminoïdes en se putréfiant fournissent, outre divers produits, une petite quantité d'alcalis organiques mal déterminés, en combinaison avec divers acides gras.

Et dans une lettre qu'il envoyait, le 30 juin 1881, au *Journal d'hygiène* de Paris (Vol. VI, p. 305), Selmi, plus explicite encore, s'exprime ainsi :

La première constatation d'alcaloïde se formant par la putréfaction de l'albumine a été faite par A. Gautier, qui à ce moment n'a pas semblé y attacher une grande importance.

On voit donc que Selmi, auquel on a quelquefois attribué la découverte de ces corps, soit parce qu'il a consacré à leur étude toute la fin de sa vie, soit parce qu'il leur a donné ce nom de *ptomaïnes* (de πτῶμα, *cadavre*), reconnaît nettement mes droits de priorité à ce sujet.

Il en a été de même de l'*Académie des Sciences*, qui, en m'attribuant le

prix Jecker pour 1882, s'est ainsi exprimée par la voix de son Rapporteur, M. Friedel ;

C'est à M. Gautier qu'on doit la découverte des corps auxquels Selmi a donné le nom de *ptomaïnes*, alcaloïdes curieux provenant de la putréfaction ou fermentation bactérienne des matières albuminoïdes.

Ayant institué, avec la collaboration de M. Etard, des expériences en grand, il est parvenu à isoler ces alcaloïdes en quantité suffisante pour les étudier et a reconnu qu'ils appartiennent à la série des bases pyridiques et hydropyridiques. MM. Gautier et Etard ont séparé entre autres une parvoline et une hydrocollidine.

Quelles que soient les matières mises en putréfaction : albumine, chair de poisson, viande, mollusques, on retombe toujours sur les mêmes substances. A côté d'elles, on trouve des corps cristallisables très analogues aux glucoprotéines de M. Schützenberger, et ayant avec les alcaloïdes ci-dessus des rapports très directs.

En même temps apparaissent dans les liqueurs de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, les acides de la série grasse homologues de l'acide acétique, en particulier l'acide butyrique; les acides de la série oxalique, parmi lesquels domine l'acide succinique; enfin, quelques acides amidés analogues à l'acide aspartique, qui peuvent fournir les acides précédents en perdant de l'ammoniaque, ou de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

Les transformations des matières albuminoïdes par la putréfaction se résument donc en une simple *hydratation*, avec perte de CO^2.

C'est, en effet, avec la collaboration de mon chef de laboratoire d'alors, M. Etard, que de 1881 à 1883 je me suis décidé à étudier en grand ces singulières substances en opérant à la fois sur des centaines de kilogrammes de chair de bœuf, de poisson, de mollusques, etc., que l'on soumettait durant l'été en vase clos à une putréfaction prolongée. Dans ces conditions, les bactéries qui persistent jusqu'à la fin paraissent être constantes et donner toujours les mêmes ptomaïnes; quelle que soit la substance albuminoïde, elles appartiennent toujours dans ce cas à la série pyridique [1].

Depuis, divers auteurs ont repris cet important sujet : les uns, comme MM. Brouardel et Boutmy, Otto, Morrigia et Battistini au point de vue de la médecine légale; d'autres, comme Nencki, E. et H. Salkowsky, Gua-

[1] L'hydrocollidine $C^8H^{13}Az$ a été la première vraie ptomaïne chimiquement connue et définie. Nous en avons publié l'analyse en 1882. Il est vrai qu'en 1876, Nencki avait extrait du produit de la digestion pancréatique de la gélatine une base répondant à la formule de la collidine $C^8H^{11}Az$; mais cette intéressante observation ne tranchait pas la nature des bases réellement putréfactives, et Brieger démontra, en effet, en 1884, que dans la putréfaction vraie de la gélatine, il se fait de la neuridine $C^5H^{14}Az^2$ et non de la collidine.

reschi et Mosso, mais surtout Brieger au point de vue des diverses conditions de temps, de température ou des ferments qui interviennent. De ces efforts réunis, est résulté un ensemble de connaissances médico-légales précieuses, des renseignements importants relatifs à la physiologie des êtres anaérobies, enfin il a été créé de toutes pièces et en peu d'années un nouveau Chapitre, et non des moins intéressants et des moins inattendus, de l'histoire des alcaloïdes.

Le nombre des ptomaïnes est déjà fort grand, et chose remarquable, l'étude de ces diverses bases a sensiblement contribué aux progrès de la Chimie générale en ouvrant aux chimistes des voies nouvelles, quelquefois fort imprévues. C'est ainsi que l'*hydrocollidine* que j'ai découverte dans les matières putréfiées, a été la première base hydropyridique connue (si l'on en excepte celle qui fut obtenue l'année précédente par MM. Cahours et Etard dans l'action du sélénium sur la nicotine) et que la *cadavérine* de Brieger a été reconnue comme la pentaméthylène-diamine qu'on n'avait pas su jusque-là produire.

LEUCOMAINES. — Ce n'est pas tout, j'ai montré, en 1882, que la production des alcaloïdes par les bactéries qui vivent aux dépens des albuminoïdes n'est qu'un des côtés d'une question bien autrement importante et générale, savoir : *la formation des matières alcaloïdiques dans les cellules et tissus des animaux en pleine vie physiologique*. J'ai donné le nom de *leucomaïnes* (de λεύκωμα, blanc d'œuf) à ces nouvelles bases nées directement de la transformation des albuminoïdes au cours de la vie normale.

La production d'alcaloïdes par les animaux paraissait si invraisemblable, que depuis longtemps plusieurs composés alcalins ayant cette origine restaient entre les mains des chimistes sans qu'on osât interpréter ces premières observations, encore moins les généraliser. C'est ainsi qu'en 1849 déjà, Liebig, découvrant la créatinine et la créatine dans le tissu musculaire, déclare que cette dernière substance *ne possède aucune des propriétés qui caractérisent les bases organiques* (1). Ces corps sont pour lui des amides. En 1852, Cloëz signale un alcaloïde dans le venin de crapaud; quatorze ans plus tard, Zalesky extrayait une base très vénéneuse, la *samandarine*, de celui de la salamandre. En 1869, Weidel découvre la carnine dans l'extrait de viande; la même année, Liebreich observe la bétaïne $C^5H^{11}AzO^2$ dans les urines normales. En 1874, Miescher, puis Picard retirent de la matière spermatique des animaux une matière alcaloïdique, la *protamine* $C^9H^{21}Az^5O^3$.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 145.

En 1880, M. G. Pouchet, alors mon préparateur, trouve dans les urines normales l'allantoïne et la carnine, ainsi qu'une substance qu'il caractérise nettement comme un alcaloïde. Tous ces faits auraient dû frapper les esprits, mais la théorie régnante ne s'en accommodait pas. On niait que la carnine se trouvât dans les muscles : c'était, pensait-on, un produit résultant de la préparation de l'*extrait de viande;* on doutait de l'existence de la bétaïne dans les urines; la protamine était le résultat d'un dédoublement dû aux réactifs; quant aux observations déjà anciennes de Cloëz et de Zalesky, elles étaient oubliées, et d'ailleurs il s'agissait ici de venins [1].

C'est en 1881 seulement, dix ans après la découverte des ptomaïnes, que, faisant abstraction des idées alors reçues, j'essayai de soumettre au contrôle expérimental l'importante question de savoir si les tissus des grands animaux ne seraient point, eux aussi, le lieu de formation d'alcaloïdes spéciaux. J'observai d'abord que la base extraite des urines normales par M. G. Pouchet avait tous les caractères des ptomaïnes. En poursuivant mes recherches dans cette voie, je parvins bientôt à extraire des venins, en particulier de celui du *Naja tripudians* de l'Inde, deux alcaloïdes qui n'y existent qu'en très petite quantité, il est vrai, et qui ne sont pas la partie la plus active de ces redoutables poisons, mais qui ne m'en confirmèrent pas moins dans mes présomptions. Je fis les mêmes observations pour la salive normale de l'homme. Enfin en 1884 j'abordai l'étude des extraits musculaires où je découvris les nombreuses leucomaïnes cristallisées dont je donnerai plus loin les noms.

Aujourd'hui la production de ces alcaloïdes partout où vit et se transforme un tissu végétal ou animal de nature albuminoïde est un fait reconnu général, et quoique la question soit encore loin d'avoir été entièrement épuisée, l'on sait qu'on a retiré des leucomaïnes plus ou moins vénéneuses des urines normales, de la rate, du sang, du foie, des muscles, etc. Je viens dans ces derniers temps, en collaboration avec l'un de mes élèves distin-

---

[1] La découverte des alcaloïdes artificiels faite par Wurtz en 1849 est passée par une phase préparatoire analogue. Avant cette époque, on connaissait l'aniline (*kyanol*) et la quinoléine (*leukol*) extraites par Runge du goudron de houille; la butylamine qu'Anderson avait retirée de l'huile de Dippel; la méthylamine produite par Rochleder dans l'action du chlore sur la caféine; la propylamine observée par Wertheim en faisant agir la potasse sur la morphine et la narcotine; mais l'analogie de tous ces corps et leurs rapports avec l'ammoniaque avaient été méconnus. La découverte des ammoniaques artificielles restait encore à faire.

gués, M. L. Mourgues, d'extraire des huiles de foie de morue six alcaloïdes qui se dissolvent dans le corps gras après la mort de l'animal, mais qui préexistaient avant toute putréfaction dans les cellules hépatiques. En un mot, la production des leucomaïnes dans les tissus vivants est un fait physiologique aussi général que celui de la formation de l'acide carbonique sous l'influence du fonctionnement normal de ces mêmes cellules ou tissus.

J'ai montré ailleurs par quel mécanisme se produisent ces bases animales. Qu'elles soient putréfactives, physiologiques ou pathologiques, elles proviennent du dédoublement des albuminoïdes qui s'hydratent le plus souvent avec perte d'acide carbonique et sans intervention de l'oxygène de l'air. J'ai fait voir, en effet, que les animaux, même supérieurs, vivent en partie *anaérobiquement*, en ce sens qu'ils ne reçoivent que les quatre cinquièmes environ de l'oxygène qu'on retrouve dans l'ensemble de leurs sécrétions et des gaz qu'ils expirent. Le cinquième de l'oxygène qu'on constate dans la totalité de leurs excrétions de toute sorte provient donc de la destruction autonome des aliments et tissus passant à l'état d'acide carbonique, d'eau, d'urée et autres produits d'élimination, sans l'intervention de l'oxygène extérieur, c'est-à-dire par la voie anaérobie. Cette partie de nos cellules qui vit ainsi à la façon des ferments putrides se trouve être en majeure partie le lieu de la formation des ptomaïnes et leucomaïnes animales.

Enfin, mais ce n'est pas ici le cas d'y insister, j'ai montré quel rôle jouaient ces leucomaïnes dans l'économie vivante. Suivant qu'elles sont produites en plus ou moins grande quantité, que les reins les éliminent plus ou moins rapidement, que l'hématose les oxyde plus ou moins complètement, elles sont soustraites ou détruites, ou bien elles s'accumulent et agissent au contraire sur les centres nerveux régulateurs des fonctions générales. Elles contribuent ainsi pour leur part à l'apparition et à la généralisation des divers états morbides.

Voici la liste des ptomaïnes et leucomaïnes que j'ai découvertes et décrites jusqu'ici. Je laisse de côté celles que je n'ai pu obtenir en assez grande quantité pour les analyser :

Ptomaïnes.

Parvoline	$C^9H^{13}Az$	Fermentation bactérienne des viandes.
Hydrocollidine	$C^8H^{13}Az$	
Collidine	$C^8H^{11}Az$	
Base innominée	$C^{17}H^{38}Az^4$	

Leucomaïnes.

Xanthocréatinine	$C^5H^{10}Az^4O$	Chair musculaire.
Chrusocréatinine	$C^5H^8Az^4O$	
Amphicréatine	$C^9H^{19}Az^7O^4$	
Pseudoxanthine	$C^4H^5Az^5O$	
Base complexe	$C^{11}H^{24}Az^{10}O^5$	
Autre base	$C^{12}H^{25}Az^{12}O^5$	
Butylamine	$C^4H^{11}Az$	Huile de foie de morue.
Isoamylamine	$C^5H^{13}Az$	
Hexylamine	$C^6H^{15}Az$	
Dihydrodiméthylpyridine	$C^7H^{11}Az$	
Aselline	$C^{25}H^{32}Az^4$	
Morrhuine	$C^{19}H^{27}Az^3$	
Acide morrhuique	$C^9H^{13}AzO^3$	

L'*hydrocollidine*, la *base innominée*, la *xanthocréatine* et les *autres bases ci-dessus du tissu musculaire*, la *dihydrodiméthylpyridine*, l'*aselline*, la *morrhuine*, l'*acide morrhuique* étaient totalement inconnus avant ces recherches.

C. — LES CHLOROPHYLLES.

75. Sur la chlorophylle cristallisée (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 147 (1877) et *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXIX, p. 861). — **76. Réponse à MM. Trécul et Chevreul relativement à la chlorophylle et à son rôle** (*Ibid.*, t. LXXXIX, p. 989). — **77. Sur la synthèse des matières organiques par les végétaux** (*Revue scientifique*, 2ᵉ série, 6ᵉ année, p. 765). — **78. Du mécanisme chimique de la variation des êtres vivants. Hommage à M. Chevreul,** 31 août 1886. Partie relative aux chlorophylles, p. 48.

Peu de corps ont été l'objet de recherches plus nombreuses que la chlorophylle. Toutefois, jusqu'en 1877, époque où je suis parvenu à préparer cette substance à l'état pur et cristallisé, les chimistes ont cru qu'elle consistait en une matière amorphe, mal définie, contenant du fer au nombre de ses éléments, et Hlassiwetz en était même arrivé à admettre qu'elle n'avait pas d'existence propre et n'était autre chose qu'un de ces tannins correspondant aux quercitines ou aux catéchines, si répandues dans les feuilles, que colorait en vert une trace de sels de fer. Tous les chimistes pensaient en outre que la chlorophylle était une seule et même substance dans tous les végétaux.

La chlorophylle des Dicotylédonées, que j'ai obtenue en 1877, fut préparée pour la première fois à l'état de pureté absolue et cristallisée grâce à une méthode qui me permit d'éviter strictement l'emploi d'aucun réactif, à l'exception des dissolvants neutres qui seuls n'altèrent pas cette substance. Cette préparation est fondée sur l'observation que je fis alors, que le noir animal enlève la chlorophylle aux solutions alcooliques faibles, sans toucher aux autres substances qui l'accompagnent et qui restent dissoutes dans la liqueur. On peut dès lors, avec quelques précautions, extraire du noir la chlorophylle incluse, en le lavant à l'éther ou au sulfure de carbone qui, par évaporation spontanée, la laisse cristalliser.

Récemment préparée, elle est sous forme d'aiguilles aplaties, d'un bleu vert noirâtre, qui se décolorent très lentement à la lumière en devenant vertes, puis vert jaunâtre et brunes.

La chlorophylle des Chénopodées répond, d'après mes expériences, à la composition $C^{40}H^{62}Az^{2}O^{4}$, lorsqu'on calcule cette composition abstraction faite des cendres [1]; mais, quoique cristallisée à plusieurs reprises dans le sulfure de carbone, elle contient toujours du phosphore et du magnésium qui, à la calcination, laissent 1gr,75 de cendres pour 100. Ces deux éléments sont donc propres à la molécule; *ils lui sont nécessaires* et l'accompagnent quel que soit le dissolvant et quoiqu'ils ne puissent se dissoudre, s'ils étaient à l'état de matière minérale, ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, ni dans le sulfure de carbone.

Les cendres de la chlorophylle cristallisée sont absolument blanches et exemples de toute trace de fer. Ce dernier élément n'entre donc pas dans sa constitution, quoiqu'on l'ait cru et professé longtemps (Verdeil, Pfaundler) et quoiqu'on le répète quelquefois encore en se fondant surtout sur l'influence bien connue du fer sur le développement de la chlorophylle dans les feuilles. Le fer, on le voit, n'agit qu'indirectement.

J'ai montré que la chlorophylle devait, par ses propriétés, la nature de ses dissolvants et sa sensibilité à la lumière, être rapprochée de la bilirubine que la lumière altère comme elle.

Mais, ce qui me paraît plus important, j'ai établi par ces recherches qu'il existe plusieurs espèces de *chlorophylles*; que celle des végétaux monocotylédonés, en particulier, n'est pas identique avec celle des dicotylédonés. La première contient 1,5 pour 100 d'azote en plus que la

[1] Par une *erreur de calcul*, j'ai, aux *Comptes rendus* (*loc. cit.*), donné d'abord à cette chlorophylle la composition $C^{19}H^{22}Az^{2}O^{3}$ qui ne concorde nullement avec mes analyses.

seconde. La chlorophylle des Monocotylédonées fut préparée en 1879, deux ans après mes premières recherches, par M. Hoppe Seyler, qui la méconnut parce qu'il l'obtint cristallisée (j'ai dit qu'à cette époque la chlorophylle passait pour une substance toujours amorphe) et qui lui donna le nom de *chlorophyllane*. Je montrai que cette chlorophyllane n'était autre que la chlorophylle des Graminées, qu'elle a toutes les propriétés générales de la chlorophylle cristallisée que j'avais découverte et que, comme elle, elle contenait une proportion sensible de phosphore et de magnésium, en l'absence de toute trace de fer. Mais cette nouvelle chlorophylle répond à la formule $C^{30}H^{48}Az^{2}O^{3}$, ou $C^{30}H^{46}Az^{2}O^{3}$ si on la calcule abstraction faite de 2 pour 100 environ de matières minérales. Il existe donc entre les deux chlorophylles de Dicotylédonées et de Monocotylédonées une différence de $C^{10}H^{14}O$ ou $C^{10}H^{16}O$, différence qui, chose remarquable, répond à la composition du camphre ordinaire.

Ce n'est pas tout : la chlorophylle des Acotylédonées diffère à son tour profondément des deux précédentes. Celle que j'ai essayé d'extraire de la fougère mâle est si difficile à cristalliser, si altérable, surtout si sensible à la lumière, qu'il m'a été impossible de l'obtenir dans un état de pureté suffisante pour en faire l'analyse.

Il existe donc, non une chlorophylle, comme on le pensait autrefois, mais des chlorophylles, trois au moins fort différentes pour chacun des trois embranchements du règne végétal; et je n'oserais affirmer (mes études semblent même contredire cette hypothèse) que chez toutes les Dicotylédonées ou toutes les Monocotylédonées la chlorophylle soit identique quelle que soit l'espèce. D'après des recherches déjà un peu anciennes, mais très bien faites, de S. Moirot, l'analyse de la chlorophylle de la mauve donne des nombres qui, par le calcul, me conduisent à la formule $C^{18}H^{20}Az^{2}O^{3}$ qu'on ne peut confondre avec celle de la chlorophylle de l'épinard.

Mes observations sur les chlorophylles, malgré une expérience de M. Regnard qui tend à démontrer que la chlorophylle chimique décompose, même à l'état de teinture, les solutions d'acide carbonique et en dégage de l'oxygène (voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CI, p. 1294), me portent à penser que ce n'est pas la chlorophylle verte, définie et cristallisable, qui est l'agent actif de cette réduction de l'acide carbonique, mais bien le *corpuscule chlorophyllien* tout entier, corpuscule dans lequel le pigment vert n'agit que pour emmagasiner l'énergie lumineuse qu'il passe au corpuscule chlorophyllien. C'est dans ce corpuscule

que se produisent, sous l'influence de cette charge d'énergie latente, les réactions qui font passer la chlorophylle verte à l'état de chlorophylle incolore douée d'une action réductrice considérable ([1]).

D. — SUR LE MÉCANISME DE LA VARIATION DES ÊTRES VIVANTS, RAPPROCHÉ DE LA VARIATION DE LEURS MOLÉCULES INTÉGRANTES.

79. Hommage à M. Chevreul à l'occasion de son centenaire.

In-4°. Félix Alcan éditeur. Paris, 1886; p. 29 à 52.

J'ai consacré des expériences très multipliées, longues et pénibles, un travail assidu de plusieurs années, à essayer d'éclairer, tantôt au laboratoire, tantôt à la campagne, le problème du mécanisme et des causes profondes de la variation des êtres vivants. J'ai résumé l'ensemble de ces recherches, dont les détails restent encore à publier, dans un Mémoire qui fait partie d'un *Hommage* ou Recueil de travaux originaux que quelques admirateurs de l'œuvre accomplie par M. Chevreul ont désiré lui offrir à propos de son centenaire.

J'ai essayé d'établir, dans ce Mémoire, l'étroite liaison qui me paraît exister entre les lentes transformations des espèces animales ou végétales et les variations de leurs principes immédiats.

D'après ces recherches, les variations de l'espèce végétale ou animale sont corrélatives de celles des espèces chimiques, ou molécules intégrantes, qui entrent dans la composition des tissus, et les variations des fonctions organiques qui dérivent de la variation de l'espèce seraient comme la résultante des changements de propriétés physico-chimiques des divers principes immédiats qui se substituent les uns aux autres lorsque varie le plan de chaque espèce et de chaque race ou variété.

Après avoir rappelé que les variations de *races* et, à plus forte raison d'*espèces*, ne portent pas seulement sur les formes anatomiques, mais aussi sur le mode de fonctionnement physiologique des organes, je cherche à

([1]) J'ai remarqué que la chlorophylle peut être transformée par réduction en une substance incolore ou jaunâtre qui jouit ensuite de la propriété de s'oxyder activement à l'air, à la façon des corps réduits, de l'indigo blanc par exemple, pour reprendre encore sa belle couleur verte.

établir que ces variations se font sentir dans chacune des cellules de l'être nouveau, et que celles-ci possèdent l'aptitude de développer ces mêmes variations, en agissant sur d'autres êtres, soit par génération, soit par simple contact. Mais ici j'ai fait un pas de plus. J'ai voulu montrer que la variation transmise à la cellule n'a pas seulement altéré sa forme anatomique et ses aptitudes physiologiques, mais aussi qu'*elle a été contemporainement accompagnée d'une modification, d'une variation dans la nature des principes immédiats qui entrent dans la structure de la nouvelle variété.* De nouvelles espèces chimiques sont apparues s'adaptant aux besoins de l'être nouveau, ou plutôt celui-ci est devenu comme la résultante des aptitudes physico-chimiques de ces nouvelles espèces.

L'une des variations moléculaires les plus remarquables, les plus faciles à suivre, est la variation du coloris. Si, par divers procédés, que je rappelle dans mon Mémoire, on vient à faire varier une espèce végétale, la couleur de sa fleur, par exemple, peut passer par une série de tons rouges, lilas, bleus, blancs, à l'exclusion du jaune (*Cyclamen, Syringa, Erica vulgaris, Viola odorata, Linum perenne, Aconitum napellus*, etc.) ou bien rouge, orangé, jaune marron et blanc, mais sans passer par le bleu (*Mimulus luteus, Primula acaulis, Dahlia variabilis, Begonia*, etc. Le changement de couleur montre déjà que, chez ces espèces, la variation atteint l'un au moins des principes constitutifs chimiques de la plante, la matière colorante.

Tous les botanistes s'accordent à regarder les divers cépages de la vigne européenne comme des variétés d'une même espèce végétale, lentement produites par les hasards de la culture, de la sélection, de la pollinisation, des climats, etc. Or de cette variation presque indéfinie d'une même espèce est résulté non seulement le changement d'aspect général, de forme, de robusticité de chaque cépage; les quantités relatives de sucre, de parfum, de couleur de leurs fruits; mais j'ai observé que chacun de ces changements avait été corrélatif d'une modification profonde des molécules chimiques intégrantes, que l'on peut extraire du végétal : tannins, essences, couleurs, etc. Il résulte de mes recherches, en ce qui touche les matières colorantes de la vigne en particulier, que tout en appartenant à un même type chimique, chacun de ces pigments varie assez pour que les uns soient solubles dans l'eau, d'autres insolubles, que quelques-uns soient azotés tandis que la majeure partie ne l'est pas; que certains soient cristallisables, d'autres amorphes; que plusieurs précipitent les sels de plomb en vert, d'autres en bleu, etc. Ces études ont aussi établi que non seulement chaque cépage a vu naître et se fixer en lui une espèce colorante

nouvelle, mais que dans la feuille cette espèce est précédée d'une matière colorigène spéciale, d'une catéchine, qui porte une partie seulement des radicaux qui entreront dans la matière colorante du fruit.

Je rappellerai, par exemple, que j'ai extrait de la variété de raisin dit *carignan* une couleur répondant à la formule $C^{21}H^{20}O^{10}$; du *grenache*, un pigment ayant la composition $C^{23}H^{22}O^{20}$; du *teinturier*, l'espèce colorante $C^{22}H^{18}O^{10}$; de l'*aramon*, $C^{23}H^{16}O^{10}$; du *Petit-Bouschet*, $C^{45}H^{36}O^{20}$, etc. (*voir* p. 14). Ainsi, chaque variété de vigne produit bien sa matière colorante spéciale et quelquefois plusieurs espèces colorantes à la fois. Mais d'autres substances constituantes ont aussi varié : catéchines, tannins, sucres, essences, etc.

» J'ai tenté de résoudre en même temps une autre très délicate question : le cépage dit *Petit-Bouschet* provient d'une origine historiquement bien connue. Il résulte de la fécondation de la fleur du *teinturier* par le pollen de l'*aramon*. J'ai voulu savoir d'où procédait sa couleur. Était-elle celle du porte-ovule, celle du porte-pollen ou tenait-elle des deux à la fois? Les trois matières colorantes furent préparées à l'état de pureté parfaite et l'analyse démontra que la matière colorante fille, la couleur du *Petit-Bouschet*, n'était ni celle du père, ni celle de la mère, mais bien la moyenne exacte entre les deux. Dans cette curieuse expérience, je me permets de mettre ici sous les yeux du lecteur les nombres mêmes de mes analyses :

	Matières colorantes						Moyenne calculée de la composition des matières colorantes du porte-pollen et du porte-ovule.
	de l'*Aramon* (porte-pollen).		du *Teinturier* (porte-ovule).		du *Petit-Bouschet* (hybride).		
C.	59,55	59,50	60,92	60,81	60,18	60,16	60,10
H.	4,37	4,40	4,01	3,98	4,29	4,31	4,22
O.	36,08	36,10	35,07	35,09	35,53	35,53	35,59

Telle est la réponse qu'a donnée l'expérience à cette question qui touche à l'une des causes les plus obscures de la variation des êtres vivants : l'influence que chacun des sexes exerce dans la génération. Cette influence a été mesurée dans ce cas, non par des variations vagues de formes, d'organes et de fonctions, mais bien par l'analyse chimique précise; elle a permis de déterminer les rapports de poids de chacun des éléments qui concourent à la formation des trois principes immédiats, notoirement correspondants dans les deux ascendants et dans l'être résultant, à savoir les matières colorantes de leurs fruits. Je pense que c'est la première

tentative qui ait été faite jusqu'à ce jour pour aborder par la balance la connaissance des causes profondes et de la nature des variations des êtres vivants.

Mais ce qui est tout aussi important à remarquer, c'est qu'au milieu de ces variations les matières colorantes de la vigne, tout en variant sensiblement, restent toujours construites sur un type commun. Toutes se détriplent par la potasse, comme je l'ai déjà dit ailleurs, en phloroglucine, acide protocatéchique ou hydroprotocatéchique et en un acide variable appartenant soit à la série grasse, soit à l'acide acrylique. Telle est la loi qui rend compte à la fois des caractères communs et des particularisations du pigment de chaque cépage. De même que le type général de l'espèce végétale, le type chimique de la couleur se maintient, tout en subissant en chaque cas une légère déformation d'où résultent les diverses matières colorantes d'une même famille.

Sans étudier aussi longtemps, ni avec autant de détails, les variations des autres espèces chimiques, nous nous sommes assuré que lorsqu'on passe d'une espèce à une autre ou simplement d'une race à l'autre, toute substance spéciale à la famille ou à l'espèce que l'on considère subit des variations sensibles. Nous avons vu plus haut que la chlorophylle n'est plus la même chez les Monocotylédonées, les Dicotylédonées et les Acotylédonées. Nous en dirons autant des matières tannantes, variables non seulement d'une espèce à l'autre, mais dans la même espèce suivant l'organe que l'on considère : c'est ainsi que le tannin de la galle du chêne n'est ni celui de l'écorce, ni celui du fruit de cet arbre.

Les mêmes observations générales s'appliquent aux matières animales : l'albumine de l'œuf de poule est sensiblement différente de celle de l'œuf de canard ou de dinde, du moins par ses propriétés physiques, et d'après mes expériences la viande de bœuf elle-même se comporte différemment en présence des réactifs suivant que l'animal a été simplement élevé au pâturage ou bien soumis à l'engraissement forcé. La première se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique au millième, la seconde y subit à peine un commencement de transformation en syntonine.

E. — RECHERCHES SUR LA FIXATION DE L'AZOTE PAR LE SOL ET LES VÉGÉTAUX.

80. *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CVI, 1re Note, p. 754. — **81.** 2e Note, *Ibid.*, p. 863. — **82.** 3e Note, *Ibid.*, p. 944. — **83.** 4e Note, *Ibid.*, p. 1098 — **84.** 5e Note, *Ibid.*, p. 1174. — **85.** 6e Note, *Ibid.*, p. 1252. — **86.** 7e Note, *Ibid.*, p. 1605. Travaux faits en collaboration avec M. R. Drouin.

Avec mon élève et ami, M. R. Drouin, nous avons institué, en serre tempérée et en plein champ, des essais qui ont duré deux années dans le but de déterminer les causes et, s'il se pouvait, le mécanisme de l'enrichissement du sol en azote assimilable. Notre méthode a consisté à traiter cette question comme une expérience compliquée de laboratoire : nous avons repoussé d'abord l'emploi des terres arables ordinaires, qui ne nous permettait pas de faire varier à volonté les éléments du sol à expérimenter, ni de dégager complètement toutes les inconnues auxquelles on se heurte simultanément lorsqu'on aborde ce problème en présence d'un milieu aussi complexe et aussi difficile à définir qu'un sol naturel. Nous avons donc pris des terres artificielles, formées par des mélanges connus de carbonate de chaux pur, de kaolin purifié et de silice dans les proportions des meilleures terres arables, puis nous avons successivement introduit dans ce sol chimique les agents que nous pouvions soupçonner être les intermédiaires de l'assimilation de l'azote : les sels de fer, les matières organiques purement chimiques, les ferments, les végétaux proprement dits.

Chacun de nos essais était placé dans un vase vernissé à l'intérieur, percé par le bas, et dans lequel, grâce à un dispositif très simple, l'air pouvait aisément circuler. Ces vases étaient mis à l'abri des pluies, de la majeure partie des poussières aériennes, des coups de soleil intenses et des effluves électriques. Des cultures en bon terreau ordinaire et en sol chimique dénué de tout agent fixateur d'azote autre que le calcaire, l'argile et la silice stérilisées nous servaient de témoins. Des expériences préalables faites l'année précédente nous avaient démontré que ces sols chimiques, ainsi composés de toute pièce, jouissaient (lorsque les conditions favorables que nous cherchions à déterminer étaient réunies) d'une fertilité comparable à celle des meilleures terres arables. Les matières organiques, lorsqu'on les ajoutait aux terres, consistaient en charbon bien lavé aux bases et aux acides, en acide ulmique chimiquement préparé avec du sucre de canne et de l'acide chlorhydrique.

Nous avons alors examiné la marche de la fixation de l'azote : 1° dans le sol chimique brut dénué de fer et de matière organique; 2° dans le

sol mêlé d'oxyde de fer; 3° dans le même mêlé à la fois de fer et de matière organique; 4°, 5° et 6° dans ces mêmes sols, mais cette fois ensemencés avec des graines à poids d'azote connu. Dans chacune de nos expériences, les terres étaient au préalable soigneusement étudiées au point de vue de leur teneur en azote (généralement presque nulle au début); les arrosages se faisaient avec des quantités connues d'une eau de source dont l'azote très faible était également dosé, et les égouttures de nos vases vernissés étaient soigneusement recueillies et reversées sur les terres en expérience, de telle façon qu'il ne pouvait y avoir jamais perte d'azote qu'à l'état gazeux, libre ou ammoniacal, ni introduction de cet élément dans le sol en expérience qui ne nous fût connue.

Des nombreuses observations que nous avons faites à ce sujet et dont nous ne saurions ici rapporter les détails; de nos dosages répétés et concordants d'azote entrepris après avoir fait une étude attentive des modifications à apporter à la méthode de Dumas, si l'on veut arriver à doser exactement dans les sols les plus petites quantités d'azote combiné, nous avons tiré les conclusions suivantes relativement à cette question, dont la solution intéresse également l'Agronomie, la Physiologie générale et la Mécanique chimique :

1° Le sol nu, c'est-à-dire non ensemencé, le sol brut ou chimique, emprunte à l'air auquel il est exposé des quantités notables d'azote, à l'expresse condition qu'il contienne des matières organiques telles que l'acide ulmique ou humus, matières organiques qui sont l'intermédiaire indispensable de cet emprunt.

2° Les oxydes de fer accélèrent ce phénomène d'assimilation de l'azote, mais ne sont pas absolument nécessaires.

3° Quel que soit son état initial, l'azote ainsi soustrait à l'atmosphère se transforme en azote organique.

4° Le sol est le siège d'une constante déperdition d'azote ammoniacal ou gazeux qui provient des fermentations bactériennes qui se passent dans son sein. On sait d'ailleurs, d'après les expériences de M. Schlœsing, que, dans les sols arables, l'intervention du ferment nitrique entrave cette action et fait disparaître la tension ammoniacale des terres.

5° Dans la fixation de l'azote par le sol, la division, le tassement ou la perméabilité des terres jouent un rôle considérable. Les sols tassés, ceux qui sont rendus peu perméables par un léger excès de kaolin, ceux qui sont maintenus dans des vases où l'air accède ou circule mal, ont absorbé dans nos essais jusqu'à treize fois moins d'azote que les mêmes sols rendus

physiquement perméables, toutes les autres conditions restant d'ailleurs les mêmes. D'où cette nécessité de tout temps reconnue de l'amendement et de l'ameublissement des terres. M. Berthelot avait avant nous insisté sur ce point et démontré l'importance de ces conditions physiques.

6° Dans nos expériences, les quantités d'azote total assimilé en trois mois environ par les sols non ensemencés, mais pourvus de matière organique chimique, ont été, pour une même surface et un même laps de temps, dix fois aussi grandes que les quantités d'azote ammoniacal empruntées par l'eau acidulée à l'ammoniaque de l'air des champs dans les expériences de M. Schlœsing.

En l'absence de traces sensibles d'azote nitrique dans nos expériences, il faut donc conclure que l'apport d'ammoniaque atmosphérique ne suffit pas à expliquer l'accumulation de l'azote dans le sol. Il existe certainement d'autres sources de l'azote assimilé et fixé à l'état organique par les terres arables; mais nos expériences n'ont pas été instituées pour étudier la question de l'assimilation de l'*azote libre* de l'atmosphère et ne nous autorisent pas à la trancher.

7° Dans nos essais, l'intervention des végétaux a doublé la quantité totale (*sol et récolte*) d'azote fixé, indication directe de la part qui revient dans cette fixation au phénomène de la végétation.

8° Les organismes unicellulaires aérobies, et particulièrement certaines algues universellement répandues à la surface des terres arables, interviennent dans le phénomène de la fixation de l'azote par le sol, même lorsqu'il est privé de toute autre végétation et exempt de toute matière organique.

F. — MÉMOIRES DIVERS DE CHIMIE BIOLOGIQUE.

Nous réunissons et résumons dans ce paragraphe une série de Mémoires sur divers sujets de *Chimie biologique* moins importants que ceux qui précèdent ou qui n'ont pas de lien entre eux, ainsi que la description sommaire d'appareils ou de méthodes destinées à résoudre quelques problèmes de Physiologie chimique.

Études sur le sang : Coagulation; Gaz du sang.

87. Sur la coagulation du sang (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXX, p. 1360; *Ibid.*, p. 1421. *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXIII, p. 482 et 530). — **88.** *Ibid.*, t. XXIV, p. 531. — **89.** *Ibid.*, t. XXV, p. 49. — **90. Dosage des gaz du sang et des globules humides. Méthode nouvelle pour le dosage des gaz du sang** (Article Sang du *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Wurtz*). — **Transformation de la fibrine du sang en albumine** (Mémoire déjà cité plus haut. *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXIX, p. 227).

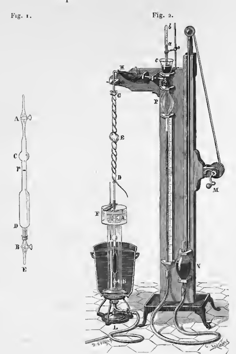
Les quelques recherches que j'ai faites sur le sang sont relatives :

1° *A la fibrine du sang.* — J'ai essayé de montrer que cette fibrine se forme aux dépens d'une matière extravasée du globule rouge, soit après l'issue du sang des vaisseaux, soit dans ces vaisseaux mêmes par suite d'une irritation ou altération spéciale du globule ; mais on ne saurait admettre que la fibrine préexiste dans le plasma, pas plus que n'y existent à la fois les matières *fibrinoplastique* et *fibrinogène*. M. Hayem a confirmé depuis ces observations, en faisant voir que cette extravasation se fait aux dépens des très jeunes hématies. La substance albuminoïde ainsi expulsée se coagule ensuite en échangeant une partie de ses éléments contre certains sels du plasma : chlorures et phosphates terreux. On s'oppose à cette seconde phase de la production de la fibrine, mais non à son extravasation des globules, en salant le sang à 6 pour 100 dès sa sortie du vaisseau. Le plasma, devenu incoagulable, peut être séparé des globules par une filtration ordinaire. Il est presque incolore ou à peine rosé, si l'on opère au-dessous de 80°. Ce plasma peut être alors séché dans le vide, même à 80° et à 100°. On obtient ainsi une poudre *qui n'a pas perdu la propriété de se coaguler*. Il suffit de la dissoudre dans de l'eau en quantité suffisante pour qu'il se forme aussitôt un caillot blanc et abondant de fibrine. On voit que la production de cette substance n'a rien à faire avec la vie du sang, et qu'elle n'a pas besoin de l'intermédiaire du prétendu ferment de Schiff que la chaleur aurait détruit dans mes expériences.

2° *A la transformation de la fibrine du sang en albumine* (ou en une albumine coagulable très analogue à la sérine ordinaire). — J'ai pu vérifier ainsi une conséquence importante de mes théories relatives à la constitution des albuminoïdes.

3° *A l'influence que l'acide carbonique et les bicarbonates alcalins du plasma* exercent sur la formation de la fibrine dans le sang extravasé. — J'ai montré que l'acide carbonique n'était ni nécessaire, ni suffisant, pour faire coaguler la fibrine.

A propos des gaz du sang, j'ai donné une méthode nouvelle qui permet de les recueillir dans le vide dès leur sortie de la veine et sans aucune altération. Le récipient à sang (*fig.* 1) est une ampoule de verre allongée ACD où l'on a fait le vide et qui se lie directement sur l'artère ou la veine de



l'animal par la canule E. Il suffit d'ouvrir le robinet B pour que le sang, se précipitant dans l'appareil, perde immédiatement ses gaz, qu'on enlève aussitôt par la pompe à vide. J'indique ici (*fig.* 2) le dispositif que j'adopte.

On voit en BD le récipient à sang suspendu à la machine à vide dans l'axe d'une éprouvette, ou bain à eau tiède, F. La coagulation est empêchée durant l'expérience, d'ailleurs très courte, grâce à 3 à 4 pour 100 de chlorure de sodium préalablement introduits dans le récipient à sang.

J'ai montré (*Bull. Soc. chim.*, t. XXIV, p. 533) que la *coagulation de la fibrine* ne fait point varier les gaz qu'on peut extraire du sang.

Relativement aux globules rouges, j'ai donné un procédé rapide pour les séparer à l'état humide de leur plasma salé à 7 pour 100, et les doser ainsi tels qu'ils existent dans le plasma vivant (voir *Bull. Soc. chim.*, t. XXIII, p. 530, et article *Sang*, Dictionnaire de Wurtz, p. 1427).

Sur les pepsines.

91. Sur les modifications solubles et insoluble du ferment de la digestion gastrique (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCIV, p. 652. — **Même sujet** (*Bull. de l'Acad. de Médecine*, 2e série, t. XI, p. 314 et 352). — **92. Sur une modification insoluble de la pepsine** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCIV, p. 1192). — **93. Digestion gastrique** (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLIII, p. 258).

Il existe, non pas une diastase, mais trois diastases ou ferments digestifs dans le suc gastrique : deux sont solubles, un troisième est insoluble.

Le ferment insoluble se rencontre dans ce suc à l'état de granulations d'une finesse excessive, de 1 millième de millimètre de diamètre environ. On peut le séparer de la liqueur légèrement trouble, au moyen des filtres de porcelaine dégourdie que j'ai fait faire à cette occasion et qui permettent de le laver parfaitement sur ces filtres durant plusieurs semaines. Ces fines granulations *communiquent d'une façon presque indéfinie à l'eau distillée la propriété de peptoniser partiellement les matières albuminoïdes.*

Quant aux deux ferments solubles, je les sépare l'un de l'autre au moyen de la soie grège. L'un de ces ferments se précipite sur la soie et peut en être ensuite extrait par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique très étendu. Cette solution, presque *pure de toute matière étrangère au ferment*, jouit, quoique à un degré plus faible, des propriétés digestives du suc gastrique complet. L'autre ferment reste dans la liqueur et peut en être séparé par les procédés ordinaires. C'est le plus puissant des trois.

Chacun de ces trois ferments digère les matières albuminoïdes d'une façon spéciale et paraît les transformer successivement en peptones différentes. Celle du ferment soluble, qui n'est pas précipitable sur la soie, est une peptone complète qui ne précipite ni par l'acide nitrique ni par le ferrocyanure de potassium acétique.

Les venins.

94. Sur les matières venimeuses de la salive produites par l'homme et les animaux supérieurs (*Bull. de l'Acad. de Médecine*, 2e série, t. X, p. 776. — **95. Sur le venin du** *Naja tripudians* **ou** *Cobra capello*, **de l'Inde** (*Ibid.*, p. 947). — **96. Observation relative à une Note de M. Calmels sur le venin des Batraciens** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. XCVIII, p. 631).

Mes recherches sur les *ptomaïnes* et les *leucomaïnes* m'ont entraîné à m'occuper de la cause de l'activité de ces liquides de l'économie animale qui, tels que les venins, ont une puissance comparable à celle des alcaloïdes les plus puissants. Malheureusement ces expériences ont dû être discontinuées faute de matière première. Le venin de *Cobra capello* me venait de l'Inde par M. V. Richards F. R. C. S., membre de la Commission officielle anglaise de l'Inde pour la destruction des serpents venimeux. Je lui dois ici tous mes remercîements. C'est sur ce venin, ayant l'aspect de la belle gomme arabique, translucide et presque incolore, que j'ai fait mes principales observations. Je tenais de P. Bert quelques têtes et crochets de *Trigonocéphale*. Enfin j'ai recueilli moi-même le venin de vipère ordinaire sur l'animal vivant.

J'ai pu m'assurer que ces divers venins, bien que contenant généralement une très petite quantité d'alcaloïdes analogues aux ptomaïnes ou leucomaïnes (alcaloïdes que j'ai préparés à l'état de chlorhydrates, chloroplatinates et chloraurates), ne doivent pas leur principale activité à ces alcaloïdes mais bien à des substances azotées neutres, sortes d'amides de la nature des dérivés les plus rapprochés des albuminoïdes, dérivés qu'ils contiennent en quantité relativement très grande. Pour les venins les plus redoutables, en particulier pour celui du *Cobra capello* et de la vipère, ces substances neutres très actives se détruisent lorsqu'elles sont restées en contact, même quelques instants seulement, avec les alcalis caustiques fixes très étendus, ce qui n'arrive pas pour les *ferments* ou *diastases*. D'autre part, ces venins peuvent être portés à 100°, quelque temps du moins, sans perdre leur activité redoutable, caractère qui les différencie encore des ferments.

Les réactifs les plus variés : l'ammoniaque, le chlore, le nitrate d'argent, les hypochlorites, l'acide chlorhydrique ou azotique, les carbonates alcalins, le permanganate de potasse lui-même, à moins qu'il ne les brûle, restent sans action sur eux, ou sans action complètement efficace.

La digestion de ces venins par le suc gastrique frais, loin de diminuer

leur activité, l'augmente au contraire d'un tiers environ de sa puissance primitive.

J'ai montré aussi que la salive des animaux supérieurs, celle de l'homme en particulier, contient une très petite quantité d'une matière venimeuse, résistant à 100°, analogue par ses propriétés aux venins de serpents.

97. Appareils à stériliser à froid les liquides fermentescibles
(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLII, p. 146).

Nul n'ignore l'intérêt qu'il y aurait à stériliser à froid, sans les altérer par la chaleur ou les coaguler, les liqueurs fermentescibles de culture, en particulier celles qui, telles que la lymphe, le sérum sanguin, le blanc d'œuf, les plasmas végétaux des feuilles et des fruits sont les milieux mêmes où se passe la vie des cellules animales ou végétales.

Pour résoudre ce desideratum, on a essayé d'abord de la filtration sur plaques ou tampons poreux d'amiante ou de plâtre : les premiers laissent passer les microbes; les seconds sont très imparfaits et, comme l'a montré M. P. Cazeneuve, ils absorbent les diastases et cèdent dans tous les cas du sulfate de chaux aux sucs filtrés.

J'ai résolu partiellement la question par mes filtres de porcelaine ou de faïence. Je les fis fabriquer d'abord à Sèvres en 1879, puis à la faïencerie de Creil l'année suivante; c'est grâce à ces appareils que j'ai pu faire une partie de mes recherches sur le suc gastrique et en extraire, à l'état pur, les *granulations très actives* dont je parlais plus haut ([1]).

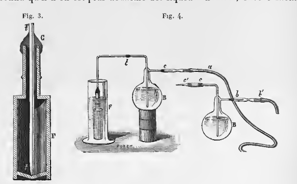
Ces filtres (*fig.* 3) ont la forme de bouteilles à goulot vernissé, à panse en biscuit de porcelaine cuite à 1400°. Un tube de verre *tt* pénètre par le goulot jusqu'au fond de l'appareil et lui est fixé par un peu de borosilicate de plomb fondu. On aspire la liqueur à stériliser contenue dans l'éprouvette F, soit par le vide, soit par siphonage, et l'on reçoit cette liqueur dans un ballon spécial (*fig.* 4) B, lui-même stérilisé et destiné à protéger ensuite

---

([1]) C'est à propos de ces expériences que j'ai parlé, pour la première fois, de ces appareils à l'*Académie de Médecine*, en 1882 (*Bull.*, t. XI, p. 314 et 352). J'ai fait connaître ces filtres à la *Société chimique de Paris*, le 27 juin 1884 (*Bull. Soc. chim.*, t. XLII, p. 146). Le Mémoire de M. *Chamberland* sur le même sujet n'a paru aux *Compt. rend. de l'Acad. des Sciences* que dans la séance du 4 août 1884 (voir *Compt. rend. de l'Acad. des Sciences*, t. XCIX, p. 247).

le liquide filtré contre les germes atmosphériques. L'appareil fonctionne sans aucun ajutage en caoutchouc.

Je possède encore à cette heure, après six années de conservation, des jus de raisin, de citron, d'orange, des plasmas et sucs de feuilles, etc., parfaitement transparents et aussi frais que les premiers jours. Mais j'ai reconnu qu'il n'en est plus de même des liqueurs neutres, encore moins



des liqueurs alcalines. Dans ce cas, les filtres de porcelaine les meilleurs, les plus denses, les plus épais, les mieux cuits, laissent passer les germes de microbes. Au bout de quelque temps, la liqueur subit une altération très sensible. L'eau potable, en particulier, se charge de bactéries; le sérum sanguin se couvre d'une zooglée; l'infusion de pois se trouble et dépose; en un mot, toute liqueur neutre ou alcaline s'altère plus ou moins vite. Mais, chose très inattendue, *l'altération n'est jamais putride*. Le sérum sanguin ne prend aucune mauvaise odeur; l'infusion de pois reste presque inodore, et, fait plus curieux encore, elle prend bientôt, par son exposition à l'air, une odeur très suave de rose, que j'attribue à la production d'une ptomaïne spéciale qui s'oxyde lentement.

TROISIÈME PARTIE.

CHIMIE APPLIQUÉE A L'HYGIÈNE ET A LA TOXICOLOGIE.

A. — ÉTUDES SUR LES EAUX POTABLES ET MINÉRALES.

98. Les eaux potables (Brochure in-8° de 242 pages. Paris, J.-B. Baillière, éditeur). — **99. Recherches sur les eaux de source de la ville de Narbonne** (*Ibid.*, p. 193). — **100. Analyse de l'eau minérale salée et cuprique de Balaruc** (Montpellier, 1862). — **101. Analyse de l'eau magnésienne de Cruzy et d'une roche formée de sulfate de magnésie pur qui l'accompagne** (Narbonne, 1885, et *Cours de Chimie* de A. GAUTIER, t. I, p. 129). — **102. Les eaux de Paris** (*Bull. de l'Acad. de Med.*, 2ᵉ série, t. XIII, p. 1489, 1518, 1532). — **103. Méthode nouvelle pour extraire les gaz contenus dans les eaux potables ou minérales** (*Ibid.*, p. 100). — **104. Les eaux minérales de la France** (Rapport fait à l'Académie de Médecine. Paris, 1885). — **105. L'origine des eaux minérales et leurs relations avec la structure du sol** (*Revue scientifique*, 23 mai 1885).

J'ai publié divers travaux sur les eaux potables ou minérales : 1° un long Mémoire sur les eaux potables, travail qui forme ma thèse de Doctorat en Médecine; 2° un certain nombre d'analyses et de recherches sur les eaux minérales, etc. Je me bornerai à signaler simplement ici les parties qui, dans ces publications, me sont entièrement personnelles, les méthodes nouvelles que j'ai instituées, les chiffres et les résultats qui m'appartiennent.

Eaux potables. — J'ai essayé de démontrer par l'expérience et le calcul que ces eaux doivent, pour être bonnes, contenir une certaine proportion de carbonate de chaux (de $0^{gr},1$ à $0^{gr},3$ par litre), que ce sel est réellement assimilé et concourt utilement à l'alimentation et à l'ossification. Cette opinion, aujourd'hui partout adoptée (sauf en Angleterre), était loin d'être admise en 1862, quand je publiai mon travail.

J'ai essayé de montrer dans quels cas et dans quelles proportions la composition défectueuse des eaux influe sur la santé des populations qui les boivent.

J'ai donné de nombreuses analyses des eaux de source bues à Narbonne et des concrétions qu'elles forment dans un parcours de 4 à 5 kilomètres,

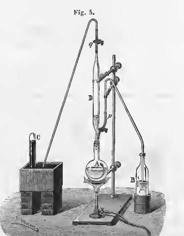
durant lequel elles déposent la moitié de leurs sels dans des tuyaux de poterie fermés, mais munis de loin en loin de regards.

Eaux minérales. — En collaboration avec M. A. Béchamp, nous découvrîmes en 1862 le cuivre dans les eaux de Balarue, où nous avons été les premiers à doser cet élément dans une eau minérale.

J'ai donné la première analyse d'une eau richement magnésienne d'origine française, l'eau de Cruzy (Hérault), en même temps que celle d'un banc de sulfate de magnésie qui se trouve dans le terrain triasique d'où jaillit cette source.

J'ai publié une méthode qui permet de doser avec facilité et exactitude les gaz contenus dans les eaux minérales ou potables. Le vide est fait dans le ballon A (*fig.* 5) grâce à l'ébullition d'une petite quantité d'eau ordinaire qui chasse tout l'air de l'appareil, puis l'eau minérale ou potable est introduite dans ce ballon A, de la source même ou de la bouteille B. Il

Fig. 5.



suffit pour cela d'ouvrir la pince *p*. La tare du ballon A ou de la houteille B donne la quantité d'eau introduite. Une ébullition d'un instant chasse en-

suite le gaz de A dans la cloche C placée sur le mercure. La vapeur d'eau se condense presque entièrement en D qui sert de colonne à fractionner.

Enfin, dans un Mémoire présenté à l'Académie de Médecine en 1885 (*Rapport sur les eaux minérales de France*), j'ai essayé de montrer que les eaux minérales chaudes, et spécialement les eaux sulfureuses, alcalines et salées thermales, ont pour origine principale, non point les eaux pluviales comme on le dit généralement, mais bien les eaux des mers qui s'écoulent par les failles sous-marines jusqu'à la région incandescente du noyau terrestre. J'ai montré le rapport géographique de ces principaux jaillissements d'eaux minérales chaudes avec les phénomènes des volcans et leur orientation commune sur le globe.

B. — LE CUIVRE ET LE PLOMB

au point de vue de leurs usages et de leurs dangers dans l'industrie et l'alimentation.

106. Emploi des substances étrangères pour la coloration des produits alimentaires. — Dangers qui peuvent en résulter pour la santé publique (*Rapport fait au Congrès international d'Hygiène de Paris de* 1878, en collaboration avec M. A. Bouchardat). — **107. Des conserves alimentaires reverdies au cuivre. Nouvelle méthode par la recherche des traces de métaux toxiques** (*Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, 3e série, t. I, p. 5). — **108. De l'absorption continue du plomb par notre alimentation journalière** (*Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, 4e série, t. I, p. 5). — **109. Mécanisme et prophylaxie de l'intoxication par le plomb chez les ouvriers qui manient ce métal et ses préparations** (*Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, 3e série, t. VI, p. 115). — **110. Rapport et recherches sur l'intoxication saturnique à Paris; période décennale 1870-1880,** *présenté au Conseil d'Hygiène et de Salubrité de la Seine*, 1881. — **111. Le cuivre et le plomb dans l'alimentation et l'industrie au point de vue de l'hygiène** (1 vol. in-12; J.-B. Baillière, éditeurs, Paris; 1883. Mémoire présenté à l'*Acad. de Méd.*, 13 févr. 1883, et *Bull. de l'Acad. de Méd.*, 2e série, t. XII, p. 206). — **112. Rapport sur la fabrication de la céruse en France, particulièrement à Clichy** (Mémoire présenté au *Conseil d'Hygiène et de Salubrité de la Seine*, 1881).

La série de Mémoires que je viens d'indiquer avait pour objet de poursuivre la solution de cette question complexe qui se pose sans cesse devant les chimistes, les hygiénistes et les toxicologues : Quel est le degré de danger ou d'innocuité que les composés du cuivre et du plomb présentent au point de vue de leur manipulation, de leur introduction dans nos vête-

ments, nos aliments, notre eau potable, nos demeures, dans les mille conditions où la vie moderne les fait arriver jusqu'à nos organes?

Ces recherches ont démontré :

Pour le cuivre. — 1° Que les préparations cupriques, solubles ou insolubles, quoique fortement émétiques, ne sauraient provoquer l'empoisonnement que dans des cas très rares, difficiles ou impossibles à réaliser criminellement;

2° Qu'à faible dose, $0^{gr},010$ à $8^{gr},050$ par jour, l'usage de ces préparations ne présente aucun inconvénient;

3° Qu'il est un grand nombre de nos aliments journaliers qui contiennent normalement du cuivre (le café, le froment, l'orge, l'avoine), quelquefois à des doses assez élevées, comme le cacao où M. Duclaux a trouvé jusqu'à $0^{gr},125$ de cuivre par kilogramme;

4° Que l'introduction des sels de ce métal dans nos aliments, dans les conserves alimentaires par exemple, en quantité telle qu'il y en existe moins de $0^{gr},018$ à $0^{gr},020$ par kilogramme, ne présente pas d'inconvénients sensibles pour la santé publique;

5° Que, contrairement à ce qu'on pense généralement, la préparation des conserves et autres aliments usuels dans des vases en cuivre rouge est sans danger réel;

6° Que les nombreuses professions qui manient le cuivre sous toutes les formes n'occasionnent chez leurs ouvriers aucune maladie spéciale imputable à ce métal.

Pour le plomb. — 1° Que les moindres traces de plomb introduites dans l'économie doivent être réputées comme dangereuses; qu'à la dose de $0^{gr},006$ à $0^{gr},008$ par jour le danger est imminent;

2° Que le plomb s'introduit dans nos aliments, frais ou conservés, surtout par les étamages à l'étain plombifère, et par les soudures des vases;

3° Que les eaux potables peuvent se charger de plomb, dissous ou en suspension, dans les tuyaux faits de ce métal. J'ai déterminé les doses et les conditions de cette introduction;

4° J'ai fait voir quelle est la faible influence de l'usage du cristal, et des poteries et faïences vernissées au plomb, dans l'absorption du plomb;

5° J'ai indiqué les autres voies (cosmétiques, toiles cirées, étoffes, peintures de bâtiments et réservoirs, etc.) par lesquels nous absorbons du plomb;

6° J'ai signalé les professions essentiellement exposées à l'intoxication saturnique et montré comment le plomb s'introduit dans l'économie, grâce surtout à l'état pulvérulent de ses composés ;

7° Les méthodes qui permettent de retrouver sans perte et de doser le cuivre et le plomb dans les aliments et les organes ont fait de ma part le sujet d'une étude très attentive, etc. Je reviendrai sur ce dernier point à propos de la IVe Partie (*Chimie analytique*).

C. — ÉTUDES SUR LES SOPHISTICATIONS DES VINS ET LA VINIFICATION.

113, 114, 115. Suite des trois Mémoires sur la coloration artificielle des vins et sur les moyens de reconnaître ces fraudes (Dans le *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXV, p. 431, 483, 530). — **116. Même sujet,** *avec de nouveaux développements et analyses* dans les *Annales d'Hygiène et de Médecine légale*, 3e série, t. XLVI, p. 85). — **117. Sur le mouillage des vins; influence des collages, vinages, plâtrages, coupages sur leur composition définitive** (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXI, p. 7). — **118. Sur les vins dits** *tournés* **du midi de la France. Nouvelle maladie des vins** (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXVI, p. 1338). — **119. Nouvelle méthode pour reconnaître le mouillage des vins** (Dans le *Traité de la sophistication des vins* de A. GAUTIER, 3e édition, p. 103). — **120. Méthode sûre et rapide pour déterminer la nature de la matière colorante frauduleuse ajoutée au vin** (*Ibid.*, p. 175 avec planches portant 53 tons coloriés). *Essai des vins à la touche sur la craie préparée*, en collaboration avec M. CH. GIRARD. — **121. Sur la fabrication des vins de Porto. — Sur les vins d'imitation, etc.** [*Communications faites au Congrès international d'Hygiène*, Paris, 1878 (voir *Comptes rendus de ce Congrès* et article **Vin** du *Dictionnaire de Würtz*, pour les renseignements complets sur l'industrie des vins d'imitation)]. — **122. Nouveaux procédés de vinification : phosphatage et tartratage des vins** [*Mémoire présenté à l'Acad. de Méd.* (*Bulletin*, 2e série, t. XX, p. 73)].

Le vin est, surtout dans notre pays, une boisson et un aliment de premier ordre dont la valeur annuelle atteint encore aujourd'hui un milliard. J'ai essayé, dans un ensemble de recherches dont je donne ici les titres, de défendre cette richesse nationale contre les sophistications, en créant ou modifiant des méthodes sûres d'analyse et en étudiant aussi les nombreux procédés proposés pour perfectionner la vinification.

Sophistication des vins. — Je me suis surtout attaché à rechercher des méthodes précises, se contrôlant mutuellement, pour reconnaître l'addition des matières colorantes étrangères si souvent ajoutées aux vins.

Plus tard, à propos des fraudes commises et des difficultés et contre-expertises qu'elles suscitent, j'ai dû aborder l'étude des variations subies

par les vins les plus différents, soumis aux collages, vinages, coupages, plâtrages, mouillages, etc. Sauf pour le plâtrage, presque rien n'était auparavant connu à ce sujet.

J'ai donné des méthodes exactes d'analyse et de détermination d'extraits secs, aussi bien que des règles qui permettent de résoudre les questions si délicates de la reconnaissance de l'addition d'eau, ou simultanément d'eau et d'alcool aux vins fraudés.

Vinification. — Dans le Mémoire cité plus haut, j'étudie l'influence de deux pratiques nouvelles de vinification : d'une part, l'addition à la vendange de phosphate de chaux neutre et insoluble; de l'autre, l'addition de tartrate de chaux. J'ai examiné comparativement au plâtrage les effets de ces deux méthodes sur la composition et les qualités des vins.

De mes analyses il résulte :

1° Que la pratique du plâtrage des vins augmente de 0°,3 à 1°, et quelquefois plus, le titre alcoolique des vins;

2° Qu'il en est de même de la pratique du phosphatage;

3° Que les vins phosphatés contiennent de 1gr à 1gr,5 par litre de phosphate de chaux;

4° Que dans ces vins le poids de crème de tartre est égal et quelquefois supérieur aux mêmes vins n'ayant pas subi de phosphatage;

5° Que l'intensité colorante des vins phosphatés est supérieure à celle des vins naturels, mais inférieure à celle des vins plâtrés.

Pour les vins additionnés de tartrate de chaux, j'établis par ces analyses :

1° Que cette pratique élève de 1° et plus le titre alcoolique des mêmes vins s'ils étaient restés à l'état naturel; que, du reste, l'ensemble des autres éléments du vin reste à peu près constant, le tartre compris;

2° Que l'intensité colorante est pour les vins tartratés généralement un peu supérieure à celle des mêmes vins restés à l'état naturel;

3° Que cette pratique, qui n'introduit rien d'étranger ou de soluble dans les vins, paraît propre à les conserver à la façon du plâtrage, qu'il conviendrait de voir disparaître.

D. — MÉTHODES POUR RECUEILLIR, CONSERVER ET CULTIVER LES MICROBES AÉRIENS.

123. L'air, ses impuretés et ses microbes.

(*Revue scientifique,* numéro du 1er mai 1886, et *Cours de Chimie* de A. Gautier, t. I, p. 233 et suivantes.)

J'ai publié, dans la *Revue scientifique,* ainsi que dans mon *Traité de Chimie,* t. I, le résultat de minutieuses recherches que j'ai entreprises, de 1881 à 1886, sur les meilleures méthodes propres à recueillir, conserver et cultiver les microbes aériens.

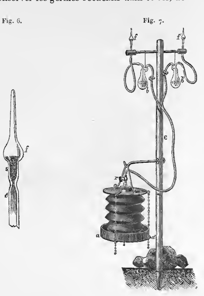
On sait que la marche habituellement suivie consiste à faire barboter un volume d'air connu à travers un liquide qu'on divise ensuite dans un nombre très grand de flacons de culture, ou bien qu'on étend à la surface de substances semi-solides, gélatineuses; il se développe dans les deux cas des colonies, que l'on peut dès lors compter ou séparer. Mais il est malaisé de recueillir les germes atmosphériques dans des liquides et de les compter d'après le nombre de cultures fertiles, car ces germes pullulent très rapidement dans les liqueurs où on les recueille avant même qu'on ait pu les ensemencer. Cette numération devient plus difficile encore dans les voyages, sur les montagnes, dans les localités éloignées où l'on manque de liqueurs stérilisées difficiles à transporter, de temps et de moyens pour cultiver les germes dès qu'on les a recueillis, fût-ce sur des bourres humides qui les altèrent ou les laissent proliférer. Comment les transporter intacts sans qu'ils périssent ou bien au contraire sans qu'ils se reproduisent à l'infini?

Je crois avoir résolu cette question par ma méthode des *tubes-filtres au sulfate de soude.*

Le filtre que j'emploie (*fig.* 6) est absolument formé de matières minérales indestructibles au feu et, par conséquent, facile à stériliser par un flambage sur place. Il se compose essentiellement d'un tube de verre effilé en son milieu, soufflé au contraire au-dessus de l'effilure. Dans la partie soufflée, d'environ $\frac{1}{4}$ de centimètre cube de capacité, on introduit 1 décigramme à peu près de sulfate de soude pur, *préalablement déshydraté,* en poudre assez fine. Ce sel doit couvrir toute la partie élargie la plus basse du tube jusqu'à l'effilure qui contient elle-même un peu de coton de verre. Au moment de faire l'expérience, on flambe la totalité du filtre, puis, grâce

à un aspirateur spécial *ara'* (*fig.* 7), on fait circuler au travers du sulfate sodique sec un volume d'air connu. Après que l'air s'est ainsi filtré, il suffit, pour conserver les germes recueillis dans ce sel, de fermer à la cire

Fig. 6. Fig. 7.



rouge les deux extrémités du tube-filtre. Les *germes se conservent à peu près indéfiniment dans cette poudre inerte, neutre, et qui reste sèche même lorsqu'elle a été traversée par de l'air humide,* auquel cas il s'est fait simplement un peu de sulfate sodique hydraté.

Veut-on observer et cultiver ces germes, on fait, avec des précautions trop longues à indiquer ici, couler d'une ampoule pleine d'eau stérilisée, et fixée sur le tube-filtre au moyen de cire rouge, un mince filet d'eau qui *dissout le sulfate sodique et entraîne les germes* (*fig.* 8). Il ne reste plus qu'à subdiviser cette eau, dont on connaît le volume, en autant de tubes à cul-

ture que l'on voudra ou sur une étendue bien déterminée de surface gélatinisée.

Pour la numération des microbes et leur culture sur papier à gélose

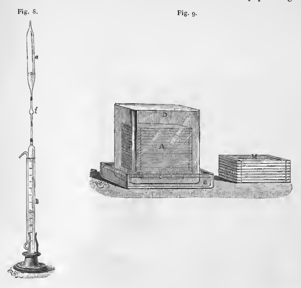


Fig. 8. Fig. 9.

nutritive, j'ai fait faire une étuve humide, en verre et cristal à compartiments étagés (*fig.* 9), étuve contenant un grand nombre d'augettes et permettant, sous un faible volume, de cultiver à la fois 15 à 20 échantillons d'eau potable ou le produit du lavage d'un grand nombre de filtres à air. Cet appareil doit être lui-même placé dans l'étuve à fermentations à température peu variable dont je vais parler.

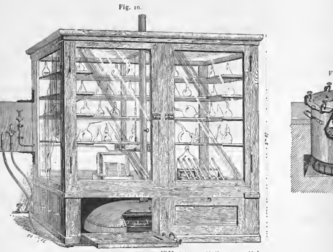
J'ai fait construire pour ces diverses cultures, et en général pour toutes les études relatives aux fermentations, une étuve spéciale (*fig.* 10) pouvant contenir plusieurs milliers de tubes, et au besoin des grosses bonbonnes. Grâce à un régulateur Schlœsing très puissant, la température n'y varie pas d'un quart de degré. L'étuve est en bois et verre à double

vitrage; elle est chauffée par une double couronne de becs de gaz brûlant sous une large surface de cuivre rouge légèrement bombée par en haut que l'on aperçoit dans la partie entr'ouverte de la figure et terminée par une cheminée qui traverse toute l'étuve. Les gaz brûlent sous cette large hotte de cuivre et s'écoulent par la cheminée sans entrer dans l'étuve et en modifier l'atmosphère.

Grâce à ce dispositif, le chauffage est si bien réglé qu'on obtient, après

Fig. 10.

Fig. 11.



quelques tâtonnements, une température presque constante de haut en bas, le jour et la nuit, l'été et l'hiver.

La *fig.* 11 représente une large bassine de cuivre rouge de 80^{lit} de capacité, à doubles parois, entre lesquelles est un espace rempli de glycérine. Elle est chauffée au gaz et permet de stériliser les appareils de toute sorte qui doivent servir aux cultures postérieures. Un thermostat Schlœsing règle les températures.

QUATRIÈME PARTIE.

CHIMIE MINÉRALE ET ANALYTIQUE.

Sur une série de combinaisons où le phosphore existe à l'état allotropique. — Hydroxydes de phosphore.

124. Sur de nouvelles combinaisons où le phosphore paraît exister à l'état amorphe (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXVI, p. 173). — **125. Action du phosphore sur l'iodoforme** (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XVII, p. 3). — **126. Nouvelles combinaisons du phosphore** (*Ibid.*, t. XIX, p. 49 et 146). — **127. Sur les combinaisons du phosphore allotropique.** — Mémoire complet sur ce sujet dans les *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des Sciences, Congrès de Bordeaux*, 1872, p. 397.

Les combinaisons du phosphore allotropique, que j'ai fait connaître en 1872, peuvent s'obtenir dans des circonstances très diverses : lorsque le phosphore divisé est mis au contact de l'acide phosphoreux ou de l'iodoforme; par l'action des chlorures de phosphore sur l'acide phosphoreux; en faisant réagir l'eau sur de l'iodure de phosphore, etc.

Cette série de corps singuliers est venue appuyer, à son tour, la conception théorique émise par M. Berthelot en 1856, que *les divers éléments susceptibles d'allotropie constituent de nouveaux radicaux capables, dans certaines conditions favorables, de former des combinaisons spéciales dans lesquelles le corps simple paraît exister sous un état différent de celui qui lui appartient dans ses combinaisons ordinaires*.

La combinaison de l'ozone avec la potasse, les oxydes graphitiques de Brodie et de M. Berthelot, les états divers du soufre selon qu'on le retire des combinaisons où il joue un rôle électropositif ou électronégatif, les sels ferreux et ferriques, cuivreux et cuivriques, hydrargyreux et hydrargyriques eux-mêmes, sont des exemples à l'appui de cette conception.

Les composés du phosphore que je décris dans ce travail semblent être des dérivés du phosphore amorphe ou polymérisé et non du phosphore ordinaire; je puis en donner pour preuve :

1° Les réactions mêmes qui permettent d'obtenir ces composés, réac-

tions qui se font dans les conditions mêmes où Brodie et Schrötter ont découvert que le phosphore blanc se transformait en phosphore rouge, et qui poussées à leur limite donnent, en effet, du phosphore amorphe. C'est ainsi que le composé P^4HO, obtenu par l'action de l'acide phosphoreux sur le protochlorure de phosphore à 78°, est remplacé par du phosphore amorphe si l'on chauffe à 160° :

$$3P^4HO + 3PH^3O^3 + PCl^3 = 3PH^3O^4 + 3HCl + 3P^4$$

Hydroxyde de phosphore. Acide phosphoreux. Acide phosphorique. Phosphore amorphe.

2° L'analogie des propriétés physiques et même chimiques de ces combinaisons avec le phosphore allotropique : toutes sont rouges, jaune vif ou orangées, amorphes, insolubles dans la plupart des réactifs, inoxydables même à 100°, très stables jusque vers 270°; toutes donnent, en présence de l'eau et des alcalis, des réactions qui rappellent entièrement celles du phosphore amorphe lui-même. Ainsi l'on a

$$P^5H^3O + 6H^2O = 2PH^3 + PH^3O^3 + 2PH^3O^2$$

Hydroxyde de phosphore. Eau. Hydrogène phosphoré. Acide phosphoreux. Acide hypophosphoreux.

Je me suis assuré qu'avec le phosphore amorphe on avait de même

$$6P + 9H^2O = 2PH^3 + PH^3O^3 + 3PH^3O^2$$

Phosphore amorphe. Eau. Hydrogène phosphoré. Acide phosphoreux. Acide hypophosphoreux.

3° La facilité avec laquelle le phosphore blanc dérive de ces corps, sous la seule action de la chaleur et dans des conditions presque identiques à celles où le phosphore amorphe subit le même changement : par exemple lorsqu'on les chauffe vers 280° dans le vide. Dans ces conditions ils donnent tous un dégagement d'hydrogène phosphoré, un composé oxygéné du phosphore qui attaque le verre, et du phosphore amorphe qui se transforme rapidement en phosphore ordinaire.

4° Enfin l'extrême richesse en phosphore de ces composés (P^5H^3O; $P^3H^3O^2$; P^4HO; etc.), qui suffirait presque à montrer que cet élément entre bien dans ces combinaisons sous un état polymérique.

Quelques-unes de ces combinaisons sont d'ailleurs si semblables d'aspect à certaines variétés de phosphore amorphe que celles qui avaient été entrevues avant ces recherches avaient été prises pour du phosphore rouge,

entre autres le composé P^4HO (Kraut, Geuther). Mais j'ai fait remarquer ailleurs que ce corps était entièrement dissous à froid par la soude diluée.

A la même famille de combinaisons du phosphore amorphe paraissent se rattacher l'hydrogène phosphoré jaune solide de Thenard, P^4H^2, les sulfures de phosphore de Berzélius et de M. G. Lemoine, ainsi qu'un certain nombre de composés que l'on considère encore aujourd'hui comme du phosphore amorphe, mais qui, en réalité, se dédoublent toujours en donnant de l'hydrogène phosphoré quand on les chauffe dans le vide, comme je m'en suis assuré.

Combinaisons gazeuses en fonction du temps et de la température.

128. Préliminaires d'un travail sur les lois de la combinaison des gaz en fonction du temps et de la température (*Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 1). — **Fabrication de tubes en quartz fondu destinés aux précédentes recherches. — Communications diverses.**

Les lois de la combinaison des corps en fonction du temps et de la température nous échappent encore : pour les *solides*, parce que, l'acte chimique ne se produisant qu'au contact, celui-ci ne peut être exact, homogène ni constant entre deux solides, ni même entre un solide et un liquide; pour les *corps gazeux*, parce que, lorsqu'il y a union, elle est généralement instantanée et explosive. Seules les actions entre liquides ou corps dissous ont donné lieu à des recherches suivies : je citerai en particulier les études de MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles *sur l'éthérification*.

Pour les mélanges de gaz ou de vapeurs aptes à s'unir à certaines températures, il serait très important d'être renseigné sur les lois suivant lesquelles interviennent le temps, les variations de température, la dilution dans les gaz inertes, la pression, etc. Il semble, en effet, logique de penser que dans ces cas où le mélange entre les corps réagissants est complet et homogène et où n'agit aucun corps médiat, comme il arrive dans les solutions salines par exemple où n'intervient enfin aucune force sensible de cohésion à vaincre, la vitesse de combinaison, toutes les autres conditions étant égales d'ailleurs, soit la mesure même de l'*affinité relative* des molécules réagissantes. Il y a donc là une nouvelle méthode pour apprécier ces affinités réciproques, méthode indépendante des mesures thermochimiques qui sont toujours fonctions d'un grand nombre de variables.

J'ai essayé, en 1869 déjà, de mesurer la vitesse de combinaison des gaz entre eux, en abaissant la température où cette combinaison est explosive et, dans ce but, j'ai cherché à apprécier d'abord les températures auxquelles

commencent ces combinaisons. J'ai remarqué alors qu'à températures relativement basses l'union de l'oxygène et de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, du sulfure de carbone et de l'oxygène, du gaz des marais et de l'oxygène, du chlore et de l'hydrogène à l'abri de la lumière, pouvait se faire progressivement, de telle façon qu'on peut mesurer exactement les quantités de gaz qui se combinent par minute.

Pour y arriver, j'ai d'abord employé des tubes de verre verticaux de 1^m environ de hauteur, dont la partie supérieure, fermée et courbée en crosse, pouvait être échauffée soit dans un bain métallique, soit à travers des toiles métalliques. Le tube était plein du mélange tonnant et posé sur le mercure. L'ascension lente de ce métal indiquait que la combinaison se produisait peu à peu. Mais, par cette méthode, l'invariabilité de la température, sa mesure et celle des quantités de gaz combinées étaient difficiles; le produit formé restait dans le mélange gazeux, dont la composition variait à chaque instant. J'ai dès lors eu recours à la méthode suivante qui résout ces difficultés. Le mélange gazeux explosif traverse un tube capillaire plongé dans un bain ou dans un four à température constante ([1]). Là il s'échauffe et, suivant les conditions de température et de pression, une portion se combine, une autre reste non combinée. Les gaz sont reçus à la sortie dans une ampoule où ils se dilatent et se refroidissent instantanément, puis dans des tubes à réactifs pesés d'avance. Dans l'expérience ainsi conduite, on fait à volonté varier la vitesse d'écoulement, c'est-à-dire le temps pendant lequel on échauffe le mélange, aussi bien que la température et la pression. Chose importante, quelle que soit la vitesse de ces combinaisons gazeuses, la capillarité du tube et son énorme masse vis-à-vis du gaz qui circule empêchent non seulement que la combinaison se transmette, mais que l'augment de température qui en résulte échauffe sensiblement même sur place les gaz qui circulent, de telle sorte que l'union se fait toujours à une température constante et bien connue. On peut dès lors mesurer l'influence des variations des températures, des pressions, des masses relatives des corps réagissants et du composé qui se forme, etc., sur les vitesses de combinaison. Mais il faut aussi que les parois du tube où se passent ces réactions résistent à toute température, autant que possible à tout réactif, et n'influent en rien sur les produits qui se forment. Pour atteindre ce but,

([1]) Prêt à reprendre ces expériences, j'ai fait construire un four à tubes qui me permet maintenant d'obtenir, sur le parcours de $0^m,25$ à $0^m,30$, une température constante, et variable à volonté, dans un tube en porcelaine de grosseur ordinaire. Ce four peut être aujourd'hui fourni par la maison Wiesnegg.

j'avais essayé de faire circuler les gaz à travers de petits serpentins en tubes de quartz fondu, que j'avais fabriqués moi-même non sans grandes difficultés. Ces tubes et serpentins ont été exposés dans la vitrine du laboratoire de Wurtz à l'Exposition universelle de 1878. Mais j'ai depuis renoncé à ces appareils trop fragiles et trop délicats à produire, et je suis revenu à un appareil en porcelaine que l'on me construit actuellement.

Ces préliminaires d'un travail sur les combinaisons gazeuses, travail que je vais reprendre incessamment, m'ont donné des résultats intéressants. J'ai constaté que l'oxygène s'unit à l'hydrogène, très lentement, vers la température de 450° à 500°. L'oxyde de carbone se combine au même gaz déjà bien au-dessous du rouge sombre. Le chlore et l'hydrogène placés en tubes scellés, absolument opaques, commencent à donner de l'acide chlorhydrique à 190°; dès 200°, ils s'unissent assez rapidement. Le gaz des marais ne se combine pas, ou presque pas, à l'oxygène au-dessous du rouge sombre, etc.

129. Dissociation des bicarbonates alcalins.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXVI, p. 115, et *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXIII, p. 275.)

Ces expériences ont été entreprises bien moins pour ajouter un chapitre nouveau à l'histoire déjà si vaste de la dissociation, que pour étudier de près certains points relatifs à la théorie de la coagulation du sang.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

Le *bicarbonate de soude pur et sec* ne se décompose pas sensiblement dans un vide partiel (10^{mm}) à la température de 10° à 15°. Aux environs de 25° à 30°, cette dissociation s'accentue légèrement et se continue alors même que le sel contient un peu de carbonate neutre, pourvu qu'on éloigne l'acide carbonique formé. La décomposition de ce bicarbonate à 100° et dans l'air sec est, au contraire, assez rapide ; mais les dernières portions, le dernier centième environ d'eau et d'acide carbonique, persistent longtemps, même à 116° ; ils ne paraissent s'échapper qu'au rouge naissant si l'on ne renouvelle pas l'atmosphère ambiante.

Si le carbonate de soude est *humide*, si on le porte humide dans le vide, sa dissociation est d'autant plus vive et plus profonde que la quantité d'eau qui le mouille, sans le dissoudre, est plus grande.

Le *bicarbonate de potasse pur et sec* ne se dissocie pas dans le vide partiel (10^{mm}) au-dessous de 20°; à 28° ou 30°, comme il arrive pour le sel de soude, une très légère dissociation commence. A 100°, la dissociation est encore très lente, mais se continue presque indéfiniment tant qu'on enlève l'eau et l'acide carbonique produits, et jusqu'à ce que le sel contienne environ 20 pour 100 de carbonate neutre, puis elle marche très lentement, même à 110° et à l'air.

En présence de l'eau, la dissociation dans le vide se poursuit assez rapidement. La dessiccation de ce sel dans un vide partiel, en présence de six fois son poids d'eau, le dissocie cinq fois autant que deux cents heures de vide et quarante-huit heures d'exposition à 110° lorsqu'il est sec.

130. Décomposition de l'eau à froid par le zinc-platiné.

(*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XLV, p. 418.)

J'ai remarqué que le zinc, revêtu de platine par simple trempage dans un bain de chlorure platinique étendu, décompose l'eau à froid et en dégage de l'hydrogène très apte à se porter, dans ces conditions, sur les corps réductibles. Cette expérience est intéressante à divers points de vue. Elle permet d'obtenir un milieu réducteur *parfaitement neutre*, circonstance souvent précieuse en Chimie organique. J'ai pu avec cet alliage transformer l'acide oxalique en acide glyoxylique.

131. Singulière réaction mettant en liberté un corps simple, le phosphore, grâce à l'intervention d'un corps neutre saturé.

(*Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. LXXVIII, p. 286.)

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore, réaction que j'avais tentée pour obtenir le sous-chlorure P^2Cl^4, il se fait du protochlorure de phosphore, tandis que *du phosphore ordinaire est mis à froid en liberté* :

$$3PI^2 + 6AgCl = 2PCl^3 + 6AgI + P.$$

Cette réaction est au moins fort singulière si l'on considère qu'un corps neutre saturé, le chlorure d'argent, agit sur un composé formé avec une énergique émission de chaleur pour en séparer, à froid, un corps simple tel que le phosphore.

132. Méthode destinée à découvrir et doser des traces de métaux toxiques.

[*Annales de Médecine légale*, 3e série, t. I, p. 5 et 26.
LE CUIVRE ET LE PLOMB (Ouvrage déjà cité), p. 69 et 126.]

La méthode que nous avons instituée pour rechercher les métaux, en particulier le cuivre, le plomb, le mercure et l'étain dans les matières animales ou végétales qui n'en contiennent que de minimes quantités, est la seule, croyons-nous, qui permette de retrouver et doser des traces de ces divers toxiques. Elle consiste, après dessiccation préalable, à imprégner ces matières d'un peu d'acide nitrique additionné d'un trentième environ d'acido sulfurique pur, à carboniser à basse température dans le platine en chauffant sur une lampe de verre tant qu'il se dégage des fumées et produits odorants; à broyer alors le charbon formé, puis à l'épuiser par de l'eau bouillante légèrement aiguisée d'acide nitrique. Le charbon retient la totalité du plomb, de l'argent, de l'étain et même du cuivre si celui-ci n'existait qu'en faible proportion; l'arsenic, le fer et les autres métaux non toxiques passent dans les eaux de lavage. Le charbon ainsi lavé est alors incinéré dans le platine au rouge *à peine naissant*, et ses cendres, mêlées au produit des eaux de lavage, sont traitées par un peu d'acide sulfurique pur. On chauffe tant qu'il se dégage des traces d'acide nitrique ou nitreux, on étend de beaucoup d'eau, on fait bouillir, on filtre après vingt-quatre heures. Le plomb, l'arsenic et l'étain tout entiers restent sur le filtre; le cuivre et les autres métaux lourds passent dans la liqueur à l'état de sulfates. On sépare ces derniers par les méthodes habituelles.

Quant au plomb, à l'argent et à l'étain restés sur le filtre, le premier à l'état de sulfate, le second à l'état de chlorure, le dernier sous forme d'acide métastannique, ils sont généralement mélangés de sulfate de chaux. Pour les retrouver et les séparer, on fait bouillir le tout avec un léger excès de cristaux d'hydrate de baryte. Le plomb passe à l'état d'hydrate ou de plombate de baryum, l'étain à l'état de stannate, l'argent reste en partie à l'état d'oxyde, en partie à l'état de chlorure. On reprend le tout plusieurs fois par l'acide chlorhydrique pas trop étendu, puis par l'eau bouillante. Le plomb et l'étain passent dans la solution. L'argent reste sur le filtre, à moins qu'il n'y en ait que des traces, auquel cas il est entraîné dans la liqueur chlorhydrique. On précipite cette liqueur par l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on met le précipité en digestion avec une

solution de polysulfure de sodium qui dissout l'étain et laisse le plomb et l'argent.

La méthode que nous venons d'exposer, quoique un peu longue, doit être suivie si l'on n'a que de minimes quantités de métaux mélangés à des masses assez grandes de substances organiques, comme c'est le cas dans les recherches toxicologiques ou physiologiques. On s'imagine difficilement à quel point et à quelle basse température les quantités minimes de mercure, et surtout le plomb, sont perdues par une calcination des plus ménagées.

De plus, cette méthode a le grand avantage de permettre, dans les cas d'expertise légale, de retrouver *toutes les matières minérales toxiques*, l'arsenic et l'antimoine compris.

Méthodes pour la recherche et le dosage de l'arsenic dans les matières animales.

133. Séparation complète et dosage de l'arsenic contenu dans les matières animales (*Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXI, p. 239). — **134.** Conduite de l'appareil de Marsh; son application au dosage de l'arsenic (*Ibid.*, t. LXXXI, p. 286). — **135.** Recherche et dosage de l'arsenic dans les matières animales (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII, p. 384, et *Ann. de Méd. légale*, 2e série, t. XLV, p. 136).

Les nombreuses méthodes successivement proposées pour rechercher l'arsenic dans les organes des individus soupçonnés d'empoisonnement, tout en permettant de reconnaître avec certitude ce métalloïde, ne sont pas suffisantes pour *l'extraire tout entier des tissus ni surtout le doser*. Sans doute, dans les cas d'expertises légales ordinaires il n'est pas nécessaire de doser l'arsenic; mais, d'une part, ce métalloïde peut disparaître si, n'étant qu'en faible proportion, on emploie pour l'extraire des organes des méthodes infidèles; d'autre part, il est des circonstances où il convient de séparer et peser le poison tout entier, par exemple s'il s'agit de reconnaître le mécanisme physiologique de l'empoisonnement chronique par l'arsenic ou le plomb, de déterminer dans quels organes se localise particulièrement le poison, quelle est la proportion qui en existe dans un vin ou dans toute autre matière alimentaire, etc.

La méthode que j'ai donnée permet de retirer des matières suspectes la totalité de l'arsenic qu'elles contiennent. Elle consiste à les traiter d'abord successivement, et avec des précautions que je ne puis indiquer ici, par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et encore l'acide nitrique. Dans la première phase, les tissus s'oxydent lentement, puis plus vivement; les chlorures

contenus dans les matières animales étant en grande partie attaqués par l'acide nitrique, il en résulte une eau régale faible qui *empêche toute volatilisation et perte d'arsenic à l'état de chlorure*, ainsi que je m'en suis assuré par des dosages directs. La seconde phase a pour objet de déterminer une puissante oxydation. Mais vers la fin, sous l'influence de l'acide sulfurique, les matières charbonneuses produites tendent à donner de l'acide sulfureux; dès lors l'acide arsénique qui s'était formé pourrait, dans ce milieu réducteur, passer à l'état d'acide arsénieux et se volatiliser. C'est la raison qui m'a fait terminer la carbonisation en présence d'un excès d'acide nitrique.

Par des traitements à l'eau bouillante, l'on épuise le charbon ainsi formé, et l'on est alors certain de ne pas laisser d'acide arsénique dans le résidu.

L'arsenic qui pourrait exister dans les papiers, vins, tissus, et en général dans les matières organiques, est entièrement extrait et dosé grâce à ce procédé. J'ai fait à ce sujet les expériences les plus probantes.

Je discute, dans mon Mémoire complet (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. VIII, p. 397), les diverses méthodes proposées pour séparer l'arsenic des matières animales ou végétales, et je montre que ces méthodes, même lorsqu'elles sont bien appliquées, font perdre des $\frac{9}{10}$ au tiers environ de l'arsenic total.

Dans une seconde Partie de ce travail, j'étudie les diverses conditions qui permettent, au moyen de l'appareil de Marsh, de recueillir à l'état d'anneau et de doser la totalité de l'arsenic. Les méthodes habituelles qui servent ordinairement à doser ce métalloïde : à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ou d'arséniate basique de fer; par réduction du chlorure d'or; par les sels d'urane, etc., ne s'appliquent que lorsqu'il s'agit de précipiter des quantités fortes ou moyennes, mais non *très petites* de ce métalloïde. Dans ces derniers cas, seul l'appareil de Marsh, *bien conduit*, donne des résultats exacts. J'étudie, dans mon Mémoire, la dilution à laquelle doit être employé l'acide; la température qu'il ne faut pas dépasser; le temps nécessaire pour la réduction totale de l'acide arsénique introduit dans l'appareil; l'influence des traces de métaux étrangers que l'on verse sur le zinc pour assurer le dégagement rapide et régulier de l'hydrogène. De nombreux dosages accompagnent et font connaître l'influence de chacune de ces conditions. J'établis enfin qu'en agissant convenablement, on peut recueillir à l'état d'anneau et peser la totalité de l'arsenic introduit dans l'appareil.

Par cette méthode et par elle seulement, on peut être certain de retrouver et de doser avec exactitude les traces d'arsenic qui existent dans un

minerai, une eau minérale, un cosmétique, une matière alimentaire, etc., par exemple un vin qui aurait reçu de la fuchsine arsénicale.

136. Procédé pour déterminer exactement les points de fusion à très basse température.

(Note dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 173.)

J'ai dû plusieurs fois déterminer des points de fusion à des températures inférieures à $-50°$ ou $-70°$, souvent sur de petites quantités de matière, des corps incommodes ou dangereux à manier. J'ai suivi dans ces cas la méthode que je vais exposer :

La substance liquide est introduite dans une ampoule en verre soufflé, qu'on laisse tomber au fond d'un tube mince contenant 7^{cc} à 8^{cc} d'alcool; un bouchon ferme ce tube et maintient en son centre, plongeant dans la liqueur alcoolique, un thermomètre à alcool absolu. Ce tube est alors placé dans un mélange refrigérant de chlorure de calcium et de neige, d'acide carbonique solide, d'acide carbonique et d'éther, etc. Quand on s'est assuré que la substance introduite dans l'ampoule s'est congelée, on essuie rapidement, avec du papier joseph bien sec et bien refroidi, le tube à alcool où elle est plongée et l'on introduit celui-ci dans un autre tube plus grand préparé d'avance et contenant quelques flocons d'acide phosphorique. Le tube à alcool est maintenu par un bouchon dans l'axe de ce second tube à air sec qu'il ne touche par aucun point.

L'on prend alors tout l'appareil à la main et l'on attend de voir la substance fondre tout à coup dans son ampoule. On observe ce phénomène d'autant plus aisément qu'il est facile de placer les tubes dans toutes les positions par rapport à l'œil et à la lumière. Au moment précis où le corps solidifié se reliquéfie, le thermomètre plongé à côté de l'ampoule dans l'alcool qui la baigne indique la température de fusion. On peut recommencer aussi souvent qu'on le veut, opérer sur de faibles quantités de matière et, en augmentant la masse d'alcool où plonge le thermomètre, diminuer la vitesse du réchauffement et faire croître à volonté la précision des mesures thermométriques.

Il va sans dire que le thermomètre doit être calibré avec soin et comparé jusqu'à $-40°$ avec un étalon à mercure, ou mieux encore avec un thermomètre à air.

OUVRAGES ET PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES DIVERSES.

TITRES ET FONCTIONS.

I. — OUVRAGES.

137. COURS DE CHIMIE MINÉRALE, ORGANIQUE ET BIOLOGIQUE.

(3 vol. grand in-8°. F. Savy, éditeur. Paris; 1887.)

Cet Ouvrage reproduit le Cours professé à la Faculté de Médecine de Paris par M. A. Gautier.

Deux volumes ont paru, le troisième est sous presse.

Tome I : *Chimie minérale.*
Tome II : *Chimie organique.*
Tome III : *Chimie biologique.*

138. TRAITÉ DE CHIMIE APPLIQUÉE A LA PHYSIOLOGIE, A LA PATHOLOGIE ET A L'HYGIÈNE.

(2 vol. in-8°. F. Savy, éditeur. Paris; 1874.)

Dans l'Introduction à son *Traité de Chimie biologique*, A. Würtz s'exprime ainsi relativement à ce Traité : « Nous avons puisé un grand nombre d'informations dans le *Jahresbericht* de Molq et dans les Ouvrages excellents de MM. Kühne, Gorup-Bésahez, A. Gautier, Hoppe-Seyler. » Il est divisé en :

Tome I : *Chimie appliquée à l'Hygiène.*
Chimie appliquée à la Physiologie. — Première Partie : *Principes immédiats, tissus, assimilation.*
Tome II : *Chimie appliquée à la Physiologie.* — Seconde Partie : *Sécrétions, respiration, innervation, génération.*
Chimie appliquée à la Pathologie.

139. LA SOPHISTICATION DES VINS.

Méthodes analytiques et procédés pour reconnaître les fraudes.

(1 vol. in-12. J.-B. Baillière et Fils, éditeurs. Paris; 1884.)

Cet Ouvrage, arrivé aujourd'hui à sa troisième édition, est presque entièrement original. La plupart des méthodes qui y sont relatées : méthodes pour reconnaître les colorations frauduleuses, l'addition d'eau, le vinage, les variations de composition des vins avec les manipulations qu'ils subissent, etc., appartiennent à l'auteur ou bien ont été soigneusement contrôlées par lui.

140. LE CUIVRE ET LE PLOMB, au point de vue de l'hygiène et de l'industrie.

(1 vol. in-12. J.-B. Baillière et Fils, éditeurs. Paris; 1883.)

Ce petit Traité d'hygiène alimentaire et industrielle est le résumé et le complément de l'ensemble des mémoires publiés par l'auteur de cet *Exposé* sur le rôle que jouent dans l'hygiène et l'industrie ces deux métaux toxiques qui nous accompagnent partout, et sur les méthodes qui doivent être appliquées à leur recherche et à leur dosage.

141. LES EAUX POTABLES.

(In-8°. J.-B. Baillière, éditeurs. Paris; 1862.)

C'est non seulement un *Traité des eaux potables*, mais l'exposé de quelques méthodes et d'un grand nombre d'analyses et de déterminations nouvelles.

La plupart de ces Ouvrages ne sont pas simplement des traités didactiques, mais ceux mêmes qui sont destinés à l'enseignement contiennent un certain nombre de Chapitres originaux où sont exposés les vues et les travaux de l'auteur. Je citerai en particulier la *Première Leçon* du Cours de Chimie, *Sur la matière*, la nature et le mode d'action de la force dite *d'affinité*; le mécanisme de la variation de l'énergie des systèmes chimiques; les causes mécaniques de la décomposition des substances composées et de l'apparition des corps simples, etc.

II. — PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES DIVERSES.

142. Des fermentations, et en particulier des fermentations physiologique et pathologique. (Thèse pour le concours d'Agrégation, soutenue à la Faculté de Médecine de Paris, 1869. in-8°. F. Savy, éditeur.)

143. Le gallium et les prévisions modernes relatives à l'existence de nouveaux corps simples. (*Revue scientifique*, 2e série, 1878.)

144. Sur la culture et l'assainissement des terrains salés et sur les végétaux alimentaires qu'on y peut produire. (Communication au *Congrès international d'Hygiène de Paris*, 1878.)

145. La structure chimique des corps est-elle en relation avec leurs propriétés physiologiques? (*Revue scientifique*, 1er semestre 1885, p. 1.)

146. La chimie des plantes. (*Revue scientifique*, 10 février 1875.) Cet article, qui contient un certain nombre d'expériences inédites, a été cité longuement par Cl. Bernard dans ses *Leçons sur les phénomènes de la vie* (t. I, p. 213).

147. L'origine des eaux minérales chaudes et leurs relations avec la structure du sol. (Rapport sur les *Eaux minérales de France* lu à l'Académie de Médecine, 1er semestre 1885, et *Revue scientifique*, 25 mai 1885, déjà cité plus haut.)

148. La matière, les forces et l'affinité. Théorie mécanique des phénomènes chimiques. (*Revue scientifique*, 19 décembre 1885.)

149. Le surmenage scolaire existe-t-il? (Discours prononcé à l'*Académie de Médecine*, 26 juillet 1887.)

150. L'origine de l'énergie chez les êtres vivants. (1re Leçon de mon Cours de Chimie biologique à la Faculté de Médecine de Paris, publiée dans la *Revue scientifique*, 11 décembre 1886.)

151. La pensée n'est pas une forme de l'énergie; elle n'a pas d'équivalent chimique ou mécanique. (Même Recueil, premier numéro de janvier 1887.)

152. L'air, ses impuretés et ses microbes. (Conférence faite à l'*Association scientifique pour l'avancement des Sciences*, parue au Bulletin de l'Association, 1er semestre 1886.)

Comme *Rédacteur* du Dictionnaire de Chimie pure et appliquée de Wurtz, j'ai donné dans cet Ouvrage un grand nombre d'articles qui sont souvent de vraies monographies. Je me borne à citer ici les suivants : *Amines*, — *Cuivre*, — *Éthers cyaniques*, — *Glycols*, — *Glycocolle*, — *Éthylène*, — *Acide oxalique et dérivés*, — *Alcools et bases éthyléniques*, — *Corps diazoïques*, — *Eaux*, — *Fulminates*, — *Lait*, — *Nutrition*, — *Os*, — *Nitriles*, — *Putréfaction*, — *Réactions pyrogénées*, — *Ptomaïnes*, — *Sang*, — *Urines*, — *Vin*, etc., etc.

III. — TITRES ET FONCTIONS.

1862. Docteur en Médecine. Faculté de Montpellier
1868. Prix Jecker (partagé avec M. Favre).
1868. Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.
1869. Docteur ès Sciences.
1869. Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
1869. Sous-Directeur du laboratoire des Hautes Études à la Sorbonne (laboratoire de Chimie de Ch. Sainte-Claire Deville).
1874. Directeur du laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Paris.
1876. Président de la Société chimique de Paris.
1879. Membre de l'Académie de Médecine (Section de Chimie et de Physique).
1880. Membre du Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine.
1883. Lauréat de l'Institut (*prix Jecker*).
1884. Professeur de Chimie à la Faculté de Médecine de Paris.
1886. Président du Conseil d'hygiène et de salubrité de la Seine.

Inscrit sur la liste des Candidats à l'Académie des Sciences, lors de la nomination de MM. Cahours, Debray, Friedel et Troost.

Membre de la Société impériale des Médecins de Moscou; de la Société de Borda; de la Société industrielle de Mulhouse, etc.

14688 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.